SÉRIE A, N° 3807
N° D'ORDRE : 4658

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Léon MASSE

1re THÈSE. — **Une méthode de résolution des équations du champ autocohérent.**

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 - 3 1962 devant la Commission d'examen.

MM. DE BROGLIE *Président.*
DESTOUCHES } *Examinateurs.*
DAUDEL }

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*
3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres
PARIS (15e)
1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538118_0030

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Nom du Candidat : **MASSE**

Prénom : **Jean-Léon**

Date de la soutenance :

Numéro d'ordre : Série A 3807, N° 4658

1

MASSE (Jean-Léon). — Une méthode de résolution des équations du champ autocohérent. — *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1962, 43 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1962, Série A 3807, N° 4658.

2

MASSE (Jean-Léon). — Une méthode de résolution des équations du champ autocohérent. — *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1962, 43 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1962, Série A 3807, N° 4658.

3

MASSE (Jean-Léon). — Une méthode de résolution des équations du champ autocohérent. — *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1962, 43 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1962, Série A 3807, N° 4658.

4

MASSE (Jean-Léon). — Une méthode de résolution des équations du champ autocohérent. — *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1962, 43 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1962, Série A 3807, N° 4658.

Série A, N° 3807
N° d'ordre : 4658

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Léon MASSE

1re THÈSE. — Une méthode de résolution des équations du champ autocohérent.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1962 devant la Commission d'examen.

MM. DE BROGLIE *Président.*
DESTOUCHES
DAUDEL *Examinateurs.*

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*
3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres
PARIS (15e)
1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen.....M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications
BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
PLANTEFOL	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Analyse appliquée à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay).
AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE	T	Chimie Générale.
FAVARD.....	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie (P. C. B.).
LUCAS R.	T	Recherches Physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).
FORTIER	T	Mécan. expérimentale des Fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN.....	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (S. P. C. N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie Générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique Générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des Nombres.
QUELET	T	Chimie Organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie Macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'Atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.
PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie des Solides.
HOCART.....	T	Minéralogie et Cristallographie.
J. P. MATHIEU	T	Recherches Physiques.
COUTEAUX	T	Biol. Animale (P. C. B.).
MAY.....	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET.....	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des Probabilités.
SCHWARTZ.....	T	Calcul diff. et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie Végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronautique.).
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie (E. N. S. C. P.).
BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
DUGUÉ	T	Statistiques Mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie Végétale (E. N. S.).
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT.....	T	Calcul des Probabilités.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN.....	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER.....	T	Physique (P. C. B.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Relativité.

(Suite en dernière page)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A LA MÉMOIRE

DE MON PÈRE

UNE MÉTHODE DE RÉSOLUTION DES ÉQUATIONS DU CHAMP AUTOCOHÉRENT

PAR

Jean-Léon MASSE

SOMMAIRE. — *Nous proposons ici une méthode de résolution itérative des équations du champ auto-cohérent (self-consistent field), dans lesquelles les orbitales cherchées sont exprimées sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales de base. Les équations sont obtenues par élimination des multiplicateurs de Lagrange et sont écrites sous forme de produits scalaires égaux à zéro. On choisit les inconnues du problème de façon à satisfaire automatiquement les conditions d'orthonormalité entre les orbitales cherchées. Les produits scalaires premiers membres des équations sont considérés comme des « résidus » et définis comme fonctions des inconnues. Le calcul itératif des inconnues se fait par le procédé de Newton dont la convergence est quadratique.*

On décrit l'application de la méthode proposée à un cas particulier : l'étude de la liaison CH *et, à titre de comparaison, l'application à ce même cas de la méthode à convergence linéaire de Roothaan et d'une méthode de résolution approchée due à Nesbet.*

I. Généralités sur les méthodes de champ autocohérent (self-consistent field)

1. **Principe de la méthode du champ autocohérent.** — Les systèmes de particules identiques de spin $\hbar/2$ en interaction, tels que les électrons d'un atome, d'une molécule ou d'un cristal, s'étudient couramment par la méthode dite du champ autocohérent (self-consistent field) (1).

Cette méthode consiste : 1° à associer aux électrons des fonctions d'onde à une particule ou spinorbitales (2), 2° à prendre comme fonction d'onde du système un produit antisymétrisé (ou déterminant) formé à partir de ces spinorbitales et 3° à déterminer ces orbitales par la condition de minimum de l'énergie.

Les spinorbitales sont, par définition, des fonctions des coordonnées d'espace et de spin d'un seul électron, qui ont la forme d'un produit d'une fonction d'espace φ_k des trois coordonnées x_1, y_1, z_1 d'un électron 1 par une fonction de spin η de la coordonnée de spin σ_1 de cet électron, soit $\varphi_k(x_1, y_1, z_1)\,\eta(\sigma_1)$, la fonction de spin η pouvant être soit α, soit β.

Nous désignons les spinorbitales pour lesquelles $\eta = \alpha$ par Φ_k, $k = 1, 2, \ldots$ et celles pour lesquelles $\eta = \beta$ par $\overline{\Phi}_k$.

Considérons un système de $2N + N'$ électrons que l'on décrit à l'aide de $N + N'$ spinorbitales α et N spinorbitales β de la forme

$$\Phi_1,\ \overline{\Phi}_1,\ \Phi_2,\ \overline{\Phi}_2,\ \ldots,\ \Phi_N,\ \overline{\Phi}_N,\ \Phi_{N+1},\ \ldots,\ \Phi_{N+N'}$$

(1) V. FOCK, *Zeits. Physik*, t. **61**, 1930, p. 126 ;
C. C. J. ROOTHAAN, *Rev. mod. Physics*, t. **23**, 1951, p. 69.

(2) R. DAUDEL, Les fondements de la chimie théorique, éd. Gauthier-Villars, Paris, 1956, p. 151 ;
R. DAUDEL, R. LEFEBVRE & C. M. MOSER, Quantum chemistry, Interscience Publ., New York, 1959, chap. 19, p. 427.

et prenons pour fonction d'onde de ce système le produit antisymétrisé ou déterminant formé à l'aide de ces spinorbitales :

$$(1) \qquad \Psi = \frac{1}{\sqrt{(2N + N')!}} \left| \Phi_1 \overline{\Phi}_1 \dots \Phi_N \overline{\Phi}_N \Phi_{N+1} \dots \Phi_{N+N'} \right| .$$

L'hamiltonien ([3]) du système s'écrit, dans l'approximation non relativiste,

$$(2) \qquad \mathcal{H} = \sum_{k=1}^{2N+N'} \mathcal{H}_0(k) + \sum_{k=1}^{2N+N'} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{2N+N'} \frac{1}{2} \frac{1}{r_{kl}} .$$

Dans cette expression, $\mathcal{H}_0(k)$ désigne la somme de l'opérateur énergie cinétique $-\frac{1}{2}\Delta_k$ du k^{me} électron et de l'opérateur de l'énergie potentielle de cet électron dans le champ du « cœur » ([4]) du système étudié, $1/r_{kl}$ désigne l'opérateur d'interaction entre les électrons k et l.

L'énergie totale du système, calculée au moyen de la fonction d'onde Ψ d'expression (1), est définie par

$$(3) \qquad E = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi \, dv$$

en supposant Ψ normée à l'unité :

$$(4) \qquad \int \Psi^* \Psi \, dv = 1$$

(où $*$ signifie complexe conjuguée de).

Cette condition de normalisation est automatiquement vérifiée si l'on impose aux orbitales $\Phi_1, \dots, \Phi_{N+N'}$ d'être orthonormées ([5]), soit

$$(5) \qquad \int \Phi_k^* \Phi_l \, dv = \delta_{kl} \qquad (k, l = 1, \dots, N + N')$$

ce que nous ferons dans la suite.

Si l'on remplace dans la définition (3) de E la fonction Ψ par son expression (1), on voit que E est une certaine fonction des différentes orbitales Φ_k qui s'écrit

$$(6) \quad E(\Phi_1, \dots, \Phi_{N+N'}) = \sum_{i=1}^{N} 2(\Phi_i \mid \mathcal{H}_0 \mid \Phi_i) + \sum_{j=N+1}^{N+N'} (\Phi_j \mid \mathcal{H}_0 \mid \Phi_j) +$$

$$+ \sum_{i,k=1}^{N} (2 J_{ik} - K_{ik}) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=N+1}^{N+N'} (2 J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{j,l=N+1}^{N+N'} \frac{1}{2} (J_{jl} - K_{jl}) ,$$

en posant :

([3]) L. DE BROGLIE, La mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules, éd. Gauthier-Villars, Paris, 1939, § 3, p. 36 ;

E. BAUER, Théorie quantique de la liaison chimique, Centre Docum. Univ., Paris, 1953, t. **1**, § 4, p. 38.

([4]) Dans l'étude d'un système physique tel qu'un atome, une molécule ou un cristal, on appelle « cœur » l'ensemble des noyaux atomiques et des électrons des « couches internes » représentés par des orbitales prédéterminées. La forme de l'opérateur potentiel dû à ce « cœur » dépend évidemment du cas considéré. Voir, à ce sujet, R. DAUDEL, R. LEFEBVRE & C. M. MOSER, Quantum chemistry, Interscience Publ., New York, 1959, p. 19.

([5]) J. C. SLATER, *Phys. Review*, t. **34**, 1929, p. 1293.

$$(7)\qquad \begin{cases} (\Phi_k \mid \mathcal{H}_0 \mid \Phi_l) = \int \Phi_k^*(1)\, \mathcal{H}_0(1)\, \Phi_l(1)\, dv_1 , \\ J_{kl} = \iint \Phi_k^*(1)\, \Phi_k(1) \dfrac{1}{r_{12}} \Phi_l^*(2)\, \Phi_l(2)\, dv_1\, dv_2 , \\ K_{kl} = \iint \Phi_k^*(1)\, \Phi_l(1) \dfrac{1}{r_{12}} \Phi_k^*(2)\, \Phi_l(2)\, dv_1\, dv_2 , \end{cases}$$

avec les conventions

$$(8)\qquad \Phi_k(l) = \varphi_k(x_l, y_l, z_l) , \qquad dv_l = dx_l\, dy_l\, dz_l .$$

La méthode du champ autocohérent consiste à déterminer les orbitales $\Phi_1, \dots, \Phi_{N+N'}$ par la condition de stationnarité

$$(9)\qquad \delta E(\Phi_1, \dots, \Phi_{N+N'}) = 0 ,$$

E étant donnée par (6).

Les orbitales Φ_k qui satisfont cette condition sont déterminées par un système d'équations différentielles, dites de Hartree-Fock [1], de la forme

$$(10)\qquad \begin{cases} \mathcal{H}_1 \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i + \sum_{j=N+1}^{N+N'} \tfrac{1}{2} \varepsilon_{ij} \Phi_j \qquad (i = 1, \dots, N) , \\ \mathcal{H}_2 \Phi_j = \varepsilon_j \Phi_j + \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{ij} \Phi_i \qquad (j = N+1, \dots, N+N') . \end{cases}$$

Dans ces équations, $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$ sont les deux opérateurs hamiltoniens « autocohérents »

$$(11)\qquad \begin{cases} \mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_0 + \sum_{i=1}^{N} (2\, J_i - K_i) + \sum_{j=N+1}^{N+N'} (J_j - \tfrac{1}{2} K_j) , \\ \mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_0 + \sum_{i=1}^{N} (2\, J_i - K_i) + \sum_{j=N+1}^{N+N'} (J_j - K_j) . \end{cases}$$

Dans ces expressions, J_i et K_i désignent les opérateurs de Coulomb et d'échange [6] relatifs à une orbitale Φ_i, qui sont définis par

$$(12)\qquad \begin{cases} J_i \Phi(1) = \int \Phi_i^*(2)\, \Phi_i(2) \dfrac{1}{r_{12}} \Phi(1)\, dv_2 , \\ K_i \Phi(1) = \int \Phi_i^*(2)\ \Phi(2) \dfrac{1}{r_{12}} \Phi_i(1)\, dv_2 . \end{cases}$$

Par ailleurs, les coefficients ε_i, ε_j, ε_{ij} figurant dans (10) sont des multiplicateurs de Lagrange [7] introduits pour tenir compte des relations d'orthonormalité (5).

2. **Equations du champ autocohérent avec orbitales approchées par un développement limité.** — On résout couramment le système différentiel (10) de façon

[6] C. C. J. Roothaan, *Rev. mod. Physics*, t. **23**, 1951, p. 72, form. (24).
[7] G. Valiron, Cours d'analyse mathématique, éd. Masson, Paris, 1948, t. **1**, p. 260.

approchée en exprimant les orbitales cherchées Φ_k par des développements suivant un certain nombre M de fonctions de base convenablement choisies, soit

$$(13) \qquad \Phi_k = \sum_{\mu=1}^{M} x_{k\mu}\,\chi_\mu \qquad (k = 1, \ldots, N + N'; \quad M > N + N')\,.$$

Les orbitales Φ_k sont dites « autocohérentes analytiques » (analytical self-consistent field orbitals) ([8]). Elles pourront être d'autant plus proches des fonctions autocohérentes exactes que les fonctions de base seront mieux choisies et que leur nombre M sera plus grand.

Adoptons cette approximation et écrivons, avec ce formalisme, l'expression de l'énergie E et des opérateurs autocohérents $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$.

Pour cela, nous représentons tout d'abord les différents coefficients $x_{k1}, \ldots, x_{kM}$ de (13) relatifs à chaque fonction Φ_k par une matrice colonne à M éléments que nous supposerons réels :

$$(14) \qquad \boldsymbol{X}_k = \begin{bmatrix} x_{k1} \\ x_{k2} \\ \vdots \\ x_{kM} \end{bmatrix} \qquad (k = 1, \ldots, N + N')$$

ou par sa transposée

$$(14') \qquad \boldsymbol{X}'_k = [x_{k1}, \ldots, x_{kM}] \qquad (k = 1, \ldots, N + N')\,.$$

A partir de ces $N + N'$ matrices colonnes, nous définissons alors, selon MacWeeny ([9]), les deux matrices $M \times M$ symétriques suivantes (density matrix) :

$$(15) \qquad \boldsymbol{R}_1 = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{X}_i\,\boldsymbol{X}'_i\,, \quad \boldsymbol{R}_2 = \sum_{j=N+1}^{N+N'} \boldsymbol{X}_j\,\boldsymbol{X}'_j\,.$$

Définissons alors, conformément aux notations (7), les intégrales suivantes portant sur les fonctions de base :

$$(16) \qquad S_{\mu\nu} \equiv (\chi_\mu \mid \chi_\nu) = \int \chi^*_\mu(1)\,\chi_\nu(1)\,dv_1\,,$$

$$(17) \qquad (H_0)_{\mu\nu} \equiv (\chi_\mu \mid \mathcal{H}_0 \mid \chi_\nu) = \int \chi^*_\mu(1)\,\mathcal{H}_0(1)\,\chi_\nu(1)\,dv_1\,,$$

$$(18) \qquad (\mu\nu \mid \rho\sigma) = \iint \chi^*_\mu(1)\,\chi_\nu(1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\chi^*_\rho(2)\,\chi_\sigma(2)\,dv_1\,dv_2 \quad (\mu, \nu, \rho, \sigma = 1, \ldots, M)\,,$$

où $\boldsymbol{S}$ est une matrice symétrique $M \times M$, définie positive qui exprime la métrique de l'espace des fonctions χ_μ, $\boldsymbol{H}_0$ est une matrice symétrique $M \times M$, qui représente l'opérateur $\mathcal{H}_0$ figurant dans (2) dans la base des fonctions χ_μ, les éléments $(\mu\nu|\rho\sigma)$ proviennent des termes en $1/r_{kl}$ de (2).

A partir de ces derniers éléments, nous posons

([8]) C. C. J. Roothaan. Calcul des fonctions d'onde moléculaires, éd. C. N. R. S., 1958, p. 61 ; C. C. J. Roothaan, L. M. Sachs & A. W. Weiss, *Rev. mod. Physics*, t. **32**, 1960, p. 186 ; W. Kolos & C. C. J. Roothaan, *Ibid.*, p. 219 ;
R. S. Mulliken, *Ibid.*, p. 232.

([9]) R. MacWeeny, *Proc. Royal Soc.* [A], t. **241**, 1957, p. 239.

$$(19)\qquad \begin{cases} c^1_{\mu\nu,\rho\sigma} = c^1_{\nu\mu,\sigma\rho} = c^1_{\rho\sigma,\mu\nu} = (\mu\nu \mid \rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\rho \mid \nu\sigma)\,, \\ c^2_{\mu\nu,\rho\sigma} = c^2_{\nu\mu,\sigma\rho} = c^2_{\rho\sigma,\mu\nu} = (\mu\nu \mid \rho\sigma) - (\mu\rho \mid \nu\sigma)\,. \\ 1 \leqq \mu \leqq \nu \leqq M, \quad 1 \leqq \rho \leqq \sigma \leqq M\,. \end{cases}$$

A l'aide de ces éléments, nous définissons, selon MacWeeny (9), les matrices suivantes $\boldsymbol{G}_1(\boldsymbol{R})$, $\boldsymbol{G}_2(\boldsymbol{R})$ fonctions linéaires d'une matrice M × M quelconque $\boldsymbol{R}$, par les éléments :

$$(20)\qquad G_1(R)_{\mu\nu} = \sum_{\rho,\sigma} c^1_{\mu\nu,\rho\sigma} R_{\rho\sigma}\,, \qquad G_2(R)_{\mu\nu} = \sum_{\rho,\sigma} c^2_{\mu\nu,\rho\sigma} R_{\rho\sigma} \quad (\mu, \nu = 1, \ldots, M)\,.$$

Ces matrices $\boldsymbol{G}_1(\boldsymbol{R})$ et $\boldsymbol{G}_2(\boldsymbol{R})$ sont symétriques si $\boldsymbol{R}$ est symétrique.

Si l'on remplace alors, dans l'expression (6) de l'énergie, les fonctions Φ_k par leurs développements (13) et si l'on adopte les notations (14) à (20), l'énergie E s'écrit

$$(21)\qquad E = \mathrm{Tr}\,\{(2\,\boldsymbol{R}_1 + \boldsymbol{R}_2)\,\boldsymbol{H}_0 + 2\,\boldsymbol{R}_1\,\boldsymbol{G}_1(\boldsymbol{R}_1) + 2\,\boldsymbol{R}_2\,\boldsymbol{G}_1(\boldsymbol{R}_1) + \tfrac{1}{2}\,\boldsymbol{R}_2\,\boldsymbol{G}_2(\boldsymbol{R}_2)\}\,.$$

E est une fonction des matrices carrées $\boldsymbol{R}_1$, $\boldsymbol{R}_2$, c'est-à-dire, d'après (15), une fonction des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}$:

$$(22)\qquad E \equiv E(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'})\,.$$

La condition de minimum pour E s'écrit

$$(23)\qquad \delta E(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) = 0$$

et les conditions d'orthonormalité (5) deviennent

$$(24)\qquad \boldsymbol{X}'_k\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_l = \delta_{kl} \qquad (k, l = 1, \ldots, N + N')\,.$$

Les opérateurs hermitiques autocohérents $\mathcal{H}_1$, $\mathcal{H}_2$ définis en (11) se représentent, dans la base des χ_μ, par les matrices symétriques M × M suivantes :

$$(25)\qquad \begin{cases} \boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2) \equiv \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{G}_1(2\,\boldsymbol{R}_1 + \boldsymbol{R}_2)\,, \\ \boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2) \equiv \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{G}_1(2\,\boldsymbol{R}_1) + \boldsymbol{G}_2(\boldsymbol{R}_2)\,. \end{cases}$$

Ces matrices sont, d'après (15), des fonctions des N + N′ matrices colonnes $\boldsymbol{X}_k$:

$$(26)\qquad \boldsymbol{H}_1 \equiv \boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'})\,, \qquad \boldsymbol{H}_2 \equiv \boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'})\,,$$

ces fonctions étant définies par les relations (15), (20), (25).

Finalement, les équations (10) du champ autocohérent deviennent, en utilisant les fonctions approchées de la forme (13),

$$(27)\qquad \begin{cases} \left[\boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) - e_{ii}\,\boldsymbol{S}\right]\boldsymbol{X}_i - \sum_{j=N+1}^{N+N'} \tfrac{1}{2}\,e_{ij}\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_j = \boldsymbol{O}^1_M \\ \qquad\qquad (i = 1, \ldots, N)\,, \\ \left[\boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) - e_{jj}\,\boldsymbol{S}\right]\boldsymbol{X}_j - \sum_{i=1}^{N} e_{ij}\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_i = \boldsymbol{O}^1_M \\ \qquad\qquad (j = N + 1, \ldots, N + N')\,. \end{cases}$$

Ces équations (27), *jointes aux conditions* (24), *constituent les équations du problème.*

Les *données* sont : la matrice $\boldsymbol{S}$ d'expression (16), la matrice $\boldsymbol{H}_0$ d'expression (17), les éléments $c^1_{\mu\nu,\rho\sigma}$, $c^2_{\mu\nu,\rho\sigma}$ d'expressions (19), (18), ce qui fait environ $M^4/2$ données.

Les *inconnues* sont : les N + N′ matrices colonnes $\boldsymbol{X}_k$ à M éléments, les multiplicateurs e_{ii}, e_{jj}, e_{ij}. Le nombre de ces inconnues s'élève à

$$P = M(N + N') + (N + N') + N N' .$$

Les équations matricielles (27), (24) représentent un nombre égal d'équations scalaires indépendantes, qui sont algébriques et de degré 3 par rapport aux $M(N + N')$ éléments $x_{k\mu}$ des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_k$. Remarquons en effet que parmi les conditions (24), il suffit de considérer $k = l$ et $k = 1, \ldots, N$, $l = N + 1, \ldots, N + N'$, les autres relations (24) étant automatiquement vérifiées si les équations (27) le sont.

3. **Résolution itérative des équations du champ autocohérent.** Les équations (27), (24) n'étant pas linéaires par rapport aux matrices colonnes inconnues $\boldsymbol{X}_k$, il est nécessaire, pour les résoudre, de procéder par itération.

Souvent, on connaît des orbitales approchées et, par conséquent, des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_k$ approchées des matrices solutions. On peut d'ailleurs obtenir de telles matrices approchées, soit $\boldsymbol{X}_k^0$ en posant, au lieu de (25),

$$\boldsymbol{H}_1 = \boldsymbol{H}_2 = \boldsymbol{H}_0 , \tag{29}$$

les équations (27) prenant alors la forme simple

$$(\boldsymbol{H}_0 - \varepsilon_k^0 \boldsymbol{S})\, \boldsymbol{X}_k^0 = \boldsymbol{O}_M^1 , \tag{30}$$

qui représente une équation du type équation aux valeurs propres. Les orbitales approchées $\boldsymbol{X}_1^0, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}^0$ seront alors les solutions de (30) correspondant aux $N + N'$ plus basses valeurs propres ε_k^0.

Supposons obtenues de telles matrices colonnes approchées $\boldsymbol{X}_k^0$. Le procédé itératif le plus simple consiste alors à calculer, à partir des $\boldsymbol{X}_k^0$, des matrices $\boldsymbol{R}_1$, $\boldsymbol{R}_2$ approchées (15), puis $\boldsymbol{G}_1(2\boldsymbol{R}_1)$, $\boldsymbol{G}_1(\boldsymbol{R}_2)$, $\boldsymbol{G}_2(\boldsymbol{R}_2)$ suivant (20) et finalement $\boldsymbol{H}_1$, $\boldsymbol{H}_2$ suivant (25), soit

$$\boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1^0, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}^0) , \qquad \boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1^0, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}^0) \tag{31}$$

et à résoudre ensuite, au lieu de (27), le système approché

$$\begin{cases} [\boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1^0, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}^0) - e_{ii}\, \boldsymbol{S}]\, \boldsymbol{X}_i - \sum\limits_{j=N+1}^{N+N'} \frac{1}{2}\, e_{ij}\, \boldsymbol{S}\, \boldsymbol{X}_j = \boldsymbol{O}_M^1 \\ \qquad\qquad (i = 1, \ldots, N) , \\ [\boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1^0, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}^0) - e_{jj}\, \boldsymbol{S}]\, \boldsymbol{X}_j - \sum\limits_{i=1}^{N} e_{ij}\, \boldsymbol{S}\, \boldsymbol{X}_i = \boldsymbol{O}_M^1 \\ \qquad\qquad (j = N + 1, \ldots, N + N') . \end{cases} \tag{32}$$

Roothaan [10] a montré que ce système pouvait dans tous les cas (quels que soient N et N') se ramener à un système ayant la forme simple d'une équation aux valeurs propres, soit

$$[\boldsymbol{H}(\boldsymbol{X}_1^0, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}^0) - \varepsilon_k\, \boldsymbol{S}]\, \boldsymbol{X}_k = \boldsymbol{O}_M^1 , \tag{33}$$

$\boldsymbol{H}$ étant une certaine matrice $M \times M$.

Les solutions, soit $\boldsymbol{X}_k^1$, de (32) ou (33) seront en général plus proches des solutions exactes de (27) et serviront alors de point de départ pour une nouvelle résolution approchée.

Ce type de procédé itératif a été étudié et appliqué, notamment par Roothaan [10].

[10] C. C. J. Roothaan, *Rev. mod. Physics*, t. **32**, 1960, p. 179.

Nesbet [11] et Pritchard & Sumner [12]. Il présente l'avantage de ramener le problème autocohérent à la résolution, à chaque cycle d'itération, d'une simple équation aux valeurs propres, ce qui représente un problème numérique déjà connu [13]. Par contre, ce genre de procédé a le grave inconvénient de présenter une convergence qui est seulement linéaire et, par conséquent, en général assez lente. On connaît même des cas de divergence [14].

Pour accélérer la convergence d'un tel procédé itératif linéaire (ou d'ordre 1), autrement dit pour augmenter son ordre de convergence, on peut :

a) soit remplacer les suites des valeurs obtenues pour chaque inconnue aux cycles successifs par des suites plus rapidement convergentes au moyen d'un procédé d'extrapolation ;

b) soit transformer le système d'équations initial en un nouveau système itératif dont l'ordre de convergence est plus élevé (en pratique on se contente de l'ordre 2).

Le premier type *a*) de méthode d'accélération a été mis au point principalement par Aitken [15]. Cette méthode, qui consiste à remplacer une suite donnée par des suites successives convergeant de plus en plus rapidement, permet en principe d'obtenir une rapidité de convergence aussi grande que l'on veut. Mais en pratique sa portée est limitée par le fait que, dans les suites successives que l'on doit former, la précision des termes diminue très vite d'une suite à l'autre, alors que le nombre de chiffres que l'on garde dans les calculs est forcément borné. Divers auteurs [11] [12] [16] ont toutefois appliqué avec succès cette méthode d'Aitken à l'accélération de la convergence des procédés de champ autocohérent linéaires, se bornant d'ailleurs à l'usage de la simple formule dite du Δ^2.

Des méthodes de champ autocohérent du deuxième type *b*) ont été d'autre part élaborées par certains auteurs [17]. Le principe de ces méthodes consiste à tenir compte de la variation au premier ordre des matrices $\boldsymbol{H}_1$ et $\boldsymbol{H}_2$ en fonction des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_k$, au lieu de remplacer simplement ces matrices par leurs valeurs approchées (31) pour $\boldsymbol{X}_k = \boldsymbol{X}_k^0$. On forme ainsi un système itératif différent de (32) et en général plus compliqué, mais qui présente une convergence quadratique (ou d'ordre 2), donc en général assez rapide. Par contre un tel système n'a plus la forme simple (33) d'une équation aux valeurs propres et sa résolution exige le calcul simultané de toutes les matrices colonnes $\boldsymbol{X}_k$ améliorées. Avec ces méthodes à convergence quadratique, le nombre d'opérations par cycle

[11] R. K. Nesbet, *Quat. Prog. Report*, octobre 1955, p. 6.

[12] H. O. Pritchard & F. H. Sumner, *Proc. Royal Soc.* [A], t. **226**, 1954, p. 137.

[13] On trouvera un résumé des principales méthodes de résolution des problèmes de valeurs propres dans : Notes on applied Science n° 16, 1957, Nat. Phys. Labo., 4e partie, p. 27. Pour plus de détails, voir par exemple, E. Bodewig, Matrix calculus, North. Holland Publ., Amsterdam, 1956, 4e partie, p. 230 et suivantes.

[14] Pour la méthode de Hartree, voir : D. R. Hartree, *Rep. Progr. Physics*, t. **11**, 1946, p. 125, 2e alinéa ; D. R. Hartree, *Proc. Royal Soc.* [A], t. **141**, 1933, p. 287, dernier alinéa (étude des ions Cl^- et Cu^+), p. 291, § 4 et p. 294, § 5. Pour la méthode de Roothaan, voir B. J. Ransil, *Rev. mod. Physics*, t. **32**, 1960, p. 241, 2e col. (molécules BeO et BN) et § 3, p. 247.

[15] A. C. Aitken, *Proc. Royal Soc. Edinburgh* [A], t. **46**, 1926, p. 289 et t. **63**, 1950, p. 52.

[16] Mme M. Roux & J.-L. Masse, *Jl Chim. phys.*, t. **56**, 1959, p. 839, 2e col.

[17] R. Lefebvre, *C. r. Ac. Sc.*, t. **240**, 1955, p. 1094 ; Thèse, *Cah. Phys.*, t. **13**, 1959, p. 369 ; R. MacWeeny, *Proc. Royal Soc.* [A], t. **235**, 1956, p. 496 et t. **241**, 1957, p. 239.
Voir aussi C. W. Sherr, J. Chem. Phys. 23 (1955) 569

sera en général plus élevé qu'avec les méthodes à convergence linéaire, mais le nombre de cycles nécessaires pour obtenir une précision donnée sera par contre moins grand.

D'une façon générale il est difficile de comparer les mérites des méthodes « quadratiques » et ceux des méthodes « linéaires », accélérées par le procédé d'Aitken. Il est donc difficile de prévoir dans un cas donné lequel des deux types de méthodes exigera au total le plus petit nombre d'opérations. A notre avis, le secours que le procédé d'Aitken peut apporter aux méthodes à convergence linéaire doit perdre beaucoup de son efficacité pour des systèmes à un nombre élevé d'équations (c'est-à-dire dans notre cas avec M, N et N′ assez grands), la précision des suites accélérées d'Aitken devenant alors insuffisante. *

Etant donné que les progrès rapides des moyens de calcul vont permettre d'appliquer la méthode du champ autocohérent à des systèmes physiques d'un nombre assez grand de particules, nous pensons que les procédés à convergence quadratique vont prendre, dans l'avenir, une importance croissante.

II. Méthode proposée

1. **Introduction.** — Nous présentons dans ce chapitre une méthode de résolution itérative des équations du champ autocohérent, qui utilise des orbitales « analytiques » et dont la convergence est quadratique. Le formalisme entièrement matriciel des équations semble devoir convenir à l'usage des calculateurs électroniques.

On choisit les inconnues du problème de façon à satisfaire automatiquement, à chaque cycle, les relations d'orthonormalité entre les orbitales cherchées. On indique le nombre d'opérations nécessaires pour les différentes étapes d'un cycle d'itération, en fonction des nombres d'orbitales cherchées et d'orbitales de base. Les cas d'orbitales dégénérées et quasi dégénérées sont discutés en rapport avec la vitesse de convergence et la précision des résultats.

Dans le chapitre suivant, nous décrivons l'application de cette méthode à un cas particulier : l'étude de la liaison CH [18] et, à titre de comparaison, l'application à ce même cas de la méthode à convergence linéaire de Roothaan [10] et d'une méthode de résolution approchée due à Nesbet [19].

2. **Ecriture des équations du champ autocohérent sous forme de produits scalaires égaux à zéro.** — Nous avons vu (27), (24) que les équations d'un problème autocohérent peuvent s'écrire avec la forme (13) d'orbitales « analytiques » approchées et, suivant les notations et formules (14) à (20), (25), (26),

$$(34)\quad \left[\boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) - e_{ii}\,\boldsymbol{S}\right]\boldsymbol{X}_i - \sum_{j=N+1}^{N+N'} \tfrac{1}{2}\, e_{ij}\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_j = \boldsymbol{O}_M^1 \qquad (i = 1, \ldots, N),$$

$$(35)\quad \left[\boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) - e_{jj}\,\boldsymbol{S}\right]\boldsymbol{X}_j - \sum_{i=1}^{N} e_{ij}\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_i = \boldsymbol{O}_M^1 \qquad (j = N+1, \ldots, N+N'),$$

[18] L'aspect physique théorique de cette étude a été développé par l'auteur dans *Jl Chim. phys.*, t. **58**, 1961, p. 372.

[19] J. A. Pople & R. K. Nesbet, *Jl chem. Physics*, t. **22**, 1954, p. 571 ;
R. E. Watson & R. K. Nesbet, *Ann. Physics*, t. **9**, 1960, p. 260.

* V. (15) et P. O. Löwdin et K. Appel, Phys. Rev. 103 (1956) 17[illegible]

$$(36) \qquad \boldsymbol{X}'_k \, \boldsymbol{S} \, \boldsymbol{X}_l = \delta_{kl} \qquad (k, l = 1, \ldots, N + N', k \leqq l).$$

Les premiers membres des équations (34) et des équations (35) représentent $N + N'$ matrices colonnes à M éléments. Nous transformons ci-dessous ces matrices colonnes en produits scalaires.

1. Relations entre les multiplicateurs e_{ii}, e_{jj}, e_{ij} et les matrices colonnes cherchées $\boldsymbol{X}_i$, $\boldsymbol{X}_j$. — Multiplions à gauche chaque équation (34), définie par une certaine valeur de i, par la matrice transposée $\boldsymbol{X}'_i$ correspondante. On obtient alors, compte tenu des relations d'orthonormalité (36),

$$(37) \qquad e_{ii} = \boldsymbol{X}'_i \, \boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) \, \boldsymbol{X}_i \qquad (i = 1, \ldots, N).$$

On obtiendra de même, en multipliant à gauche chaque équation (35) par $\boldsymbol{X}'_j$,

$$(38) \qquad e_{jj} = \boldsymbol{X}'_j \, \boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) \, \boldsymbol{X}_j \qquad (j = N + 1, \ldots, N + N').$$

Le produit à gauche de chaque équation (34) par chaque $\boldsymbol{X}'_j$ donne maintenant

$$(39) \qquad e_{ij} = 2 \, \boldsymbol{X}'_i \, \boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) \, \boldsymbol{X}_j \qquad (i = 1, \ldots, N ; j = N + 1, \ldots, N + N')$$

et le produit à gauche de chaque équation (35) par chaque $\boldsymbol{X}'_i$ donne

$$(40) \qquad e_{ij} = \boldsymbol{X}'_i \, \boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) \, \boldsymbol{X}_j \qquad (i = 1, \ldots, N ; j = N + 1, \ldots, N + N').$$

Ces relations (37) à (40) permettent de calculer les multiplicateurs e_{ii}, e_{jj}, e_{ij} à partir des matrices colonnes cherchées $\boldsymbol{X}_i$, $\boldsymbol{X}_j$.

2. Equations scalaires formées avec les matrices colonnes cherchées et débarrassées des multiplicateurs lagrangiens. — L'élimination de chaque multiplicateur e_{ij} entre les équations (39) et (40) correspondantes conduit aux équations

$$(41) \qquad \boldsymbol{X}'_i \left[2 \, \boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) - \boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) \right] \boldsymbol{X}_j = 0, \qquad (i = 1, \ldots, N ; j = N + 1, \ldots, N + N').$$

Multiplions d'autre part chaque équation (34) à gauche par les différentes matrices transposées $\boldsymbol{X}'_k$ correspondant à $k = 1, \ldots, N$ avec $k \neq i$. On obtient alors les équations

$$(42) \qquad \boldsymbol{X}'_i \, \boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) \, \boldsymbol{X}_k = 0 \qquad (1 \leqq i < k \leqq N).$$

De même, en multipliant à gauche chaque équation (35) par les différentes matrices transposées $\boldsymbol{X}'_l$, pour $l = N + 1, \ldots, N + N'$ et $l \neq j$, on trouve les équations

$$(43) \qquad \boldsymbol{X}'_j \, \boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) \, \boldsymbol{X}_l = 0 \qquad (N + 1 \leqq j < l \leqq N + N').$$

Les équations (41) à (43) peuvent être utilisées comme équations du problème autocohérent.

Toutefois, elles sont en nombre insuffisant pour déterminer complètement les $M(N + N')$ éléments des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_k$, comme on peut le vérifier facilement.

3. Equations scalaires complémentaires construites à l'aide de nouvelles matrices colonnes formant, avec les matrices colonnes cherchées, une base orthonormée. — Pour compléter les équations (41) à (43) nous définissons $M - (N + N')$ nouvelles matrices colonnes, soit $\boldsymbol{X}_{N+N'+1}, \dots, \boldsymbol{X}_M$, telles qu'elles satisfassent les conditions d'orthogonalité suivantes par rapport aux matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'}$:

$$(44) \qquad \boldsymbol{X}'_m \boldsymbol{S} \boldsymbol{X}_k = 0 \qquad (k = 1, \dots, N + N' ; m = N + N' + 1, \dots, M)$$

et les conditions d'orthonormalité

$$(45) \qquad \boldsymbol{X}'_m \boldsymbol{S} \boldsymbol{X}_n = \delta_{mn} \qquad (m, n = N + N' + 1, \dots, M) .$$

Les matrices colonnes inconnues $\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'}$ et les matrices colonnes supplémentaires $\boldsymbol{X}_{N+N'+1}, \dots, \boldsymbol{X}_M$ définies par (44), (45) forment alors un ensemble de M matrices colonnes à M éléments, qui satisfont les relations d'orthonormalité

$$(46) \qquad \boldsymbol{X}'_p \boldsymbol{S} \boldsymbol{X}_q = \delta_{pq} \qquad (p, q = 1, \dots, M)$$

et qui, par conséquent, sont linéairement indépendantes et constituent une base.

Mais il importe ici de remarquer que les matrices colonnes supplémentaires $\boldsymbol{X}_{N+N'+1}, \dots, \boldsymbol{X}_M$ ne sont définies par les conditions (44), (45) qu'à une transformation orthonormale près [20].

Toutefois on les définira complètement si l'on se fixe un procédé de récurrence permettant de les obtenir de proche en proche, conformément aux conditions (44), (45), en fonction des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'}$. Comme tel procédé, nous choisissons le procédé d'orthonormalisation de Schmidt [21].

Considérons comme données les matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'}$ et supposons déjà obtenues des matrices colonnes supplémentaires $\boldsymbol{X}_{N+N'+1}, \dots, \boldsymbol{X}_m$, avec $N + N' + 1 \leqq m < M$, satisfaisant les conditions (44), (45) :

$$(47) \qquad \boldsymbol{X}'_p \boldsymbol{S} \boldsymbol{X}_q = \delta_{pq} \qquad (p, q = 1, \dots, m) .$$

On obtient alors la matrice colonne suivante $\boldsymbol{X}_{m+1}$ par le procédé ci-dessous.

1° On se fixe une matrice colonne initiale $\boldsymbol{X}^0_{m+1}$, soit arbitraire, soit, de préférence, satisfaisant de façon approchée les conditions d'orthogonalité relatives à $\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_m$:

$$\boldsymbol{X}^{0\prime}_{m+1} \boldsymbol{S} \boldsymbol{X}_p \simeq 0 \qquad (p = 1, \dots, m) .$$

2° On forme ensuite la matrice colonne

$$(48) \qquad \boldsymbol{Y}_{m+1} = \boldsymbol{X}^0_{m+1} - \sum_{p=1}^{m} \lambda_{m+1,p} \boldsymbol{X}_p ,$$

avec

$$\lambda_{m+1,p} = \boldsymbol{X}'_p \boldsymbol{S} \boldsymbol{X}^0_{m+1} , \qquad p = 1, \dots, m .$$

Cette matrice colonne $\boldsymbol{Y}_{m+1}$ satisfait exactement les conditions

$$\boldsymbol{Y}'_{m+1} \boldsymbol{S} \boldsymbol{X}_p = 0 \qquad (p = 1, \dots, m) .$$

[20] E. Bauer, Introduction à la théorie des groupes et à ses applications en physique quantique, *Ann. Inst. H. Poincaré*, t. 4, 1933, p. 8, § B.

[21] G. Valiron, Cours d'analyse mathématique, éd. Masson, Paris, 1948, t. 1, p. 194 ; D. R. Hartree, Numerical analysis, 1re éd., Clarendon Press, Oxford, 1952, p. 182.

3° On obtient alors la matrice colonne cherchée X_{m+1}, normée à 1, par

$$(49) \qquad X_{m+1} = \lambda_{m+1} Y_{m+1}, \quad \text{où} \quad \lambda_{m+1} = \left(Y'_{m+1} S Y_{m+1}\right)^{-1/2};$$

cette matrice colonne X_{m+1} satisfait exactement les conditions

$$X'_{m+1} S X_p = 0 \qquad (p = 1, \dots, m), \qquad X'_{m+1} S X_{m+1} = 1.$$

Par ce procédé on construit successivement les matrices colonnes $X_{N+N'+1}, \dots, X_M$ et ces matrices sont ainsi entièrement définies en fonction des matrices colonnes $X_1, \dots, X_{N+N'}$ et des matrices colonnes initiales $X^0_{N+N'+1}, \dots, X^0_M$, ce qu'on peut écrire

$$(50) \qquad X_m = X_m(X_1, \dots, X_{N+N'}, X^0_{N+N'+1}, \dots, X^0_M) \qquad (m = N + N' + 1, \dots, M);$$

ces relations symbolisent l'usage des formules (48), (49), successivement pour $m = N + N' + 1$, $m = N + N' + 2, \dots$, $m = M$.

En principe, les matrices colonnes initiales $X^0_{N+N'+1}, \dots, X^0_M$ peuvent être choisies arbitrairement. Mais pour obtenir des résultats précis, il est préférable de les prendre telles qu'elles satisfassent de façon approchée les conditions (44), (45).

Pour cela, nous prenons pour ces matrices $X^0_{N+N'+1}, \dots, X^0_M$, à chaque cycle d'itération, les matrices colonnes $X_{N+N'+1}, \dots, X_M$ obtenues au cycle d'itération précédent ([22]).

Ainsi les matrices colonnes supplémentaires $X_{N+N'+1}, \dots, X_M$ sont maintenant entièrement définies à partir des matrices colonnes $X_1, \dots, X_{N+N'}$, ce que nous écrivons

$$(51) \qquad X_m = X_m(X_1, \dots, X_{N+N'}) \qquad (m = N + N' + 1, \dots, M).$$

Nous complétons maintenant les équations (41) à (43) du problème autocohérent en multipliant à gauche chacune des équations (34) et (35) par chaque matrice transposée X'_m avec $m = N + N' + 1, \dots, M$.

On obtient les équations

$$(52) \qquad X'_i H_1(X_1, \dots, X_{N+N'}) X_m(X_1, \dots, X_{N+N'}) = 0 \qquad (i = 1, \dots, N;\ m = N + N' + 1, \dots, M),$$

$$(53) \qquad X'_j H_2(X_1, \dots, X_{N+N'}) X_m(X_1, \dots, X_{N+N'}) = 0 \qquad (j = N + 1, \dots, N + N';\ m = N + N' + 1, \dots, M).$$

Equations du problème sous forme scalaire. — L'ensemble des équations (41) à (43), (52), (53) et des conditions d'orthonormalité (36) forme un système de $M(N + N')$ équations scalaires, qui permettent donc de déterminer complètement les $M(N + N')$ éléments des matrices colonnes cherchées.

Nous les utiliserons comme *équations du problème*, que nous récrivons ci-après :

([22]) Pour le premier cycle, on peut prendre comme matrices colonnes initiales $X^0_1, \dots, X^0_{N+N'}, X^0_{N+N'+1}, \dots, X^0_M$ les M solutions de (30) : $(H_0 - \varepsilon_k S) X_k = 0$, rangées par ordre de ε_k croissant.

$$
(54)\quad \begin{cases} \boldsymbol{X}_i' \left[2\, \boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) - \boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) \right] \boldsymbol{X}_j = 0 \\ \qquad\qquad (i = 1, \dots, N \ ; \ j = N+1, \dots, N+N'), \\ \boldsymbol{X}_k' \, \boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) \, \boldsymbol{X}_i = 0 \qquad (1 \leq i < k \leq N), \\ \boldsymbol{X}_l' \, \boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) \, \boldsymbol{X}_j = 0 \qquad (N+1 \leqq j < l \leqq N+N'), \\ \boldsymbol{X}_i' \, \boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) \, \boldsymbol{X}_m(\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) = 0 \\ \qquad\qquad (i = 1, \dots, N \ ; \ m = N+N'+1, \dots, M), \\ \boldsymbol{X}_j' \, \boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) \, \boldsymbol{X}_m(\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) = 0 \\ \qquad\qquad (j = N+1, \dots, N+N' \ ; \ m = N+N'+1, \dots, M), \end{cases}
$$

où les fonctions $\boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'})$, $\boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'})$ sont définies par (15), (20), (25) et les fonctions $\boldsymbol{X}_m(\boldsymbol{X}_1, \dots, \boldsymbol{X}_{N+N'})$, avec $m = N+N'+1, \dots, M$, par (48), (49),

$$
(55)\qquad \boldsymbol{X}_k' \, \boldsymbol{S} \, \boldsymbol{X}_l = \delta_{kl} \qquad (1 \leqq k \leqq l \leqq N+N').
$$

Ces équations ainsi écrites [23] présentent, par rapport aux équations initiales (34), (35), les avantages suivants :

1° elles sont débarrassées des multiplicateurs de Lagrange ;

2° elles sont en général bien déterminées [24] du fait qu'elles sont obtenues comme produits des matrices colonnes premiers membres des équations (34), (35) avec un ensemble de matrices lignes qui satisfont des relations d'orthonormalisation (46).

Le premier groupe d'équations (54) se compose de

$$
(56)\qquad P = M(N+N') - \tfrac{1}{2}(N+N')(N+N'+1)
$$

équations algébriques de degré 4 par rapport aux $M(N+N')$ éléments inconnus $x_{k\mu}$.

Le second groupe (55), qui représente les $(N+N')(N+N'+1)/2$ conditions d'orthonormalité se compose de :

$N+N'$ conditions de normalisation, correspondant à $k = l$, soit

$$
(57)\qquad \boldsymbol{X}_k' \, \boldsymbol{S} \, \boldsymbol{X}_k \equiv \sum_{\mu,\nu} x_{k\mu} \, x_{k\nu} \, \boldsymbol{S}_{\mu\nu} = 1 \qquad (k = 1, \dots, N+N') ;
$$

$(N+N')(N+N'-1)/2$ conditions d'orthogonalité, correspondant à $k \neq l$, soit

$$
(58)\qquad \boldsymbol{X}_k' \, \boldsymbol{S} \, \boldsymbol{X}_l \equiv \sum_{\mu,\nu} x_{k\mu} \, x_{l\nu} \, \boldsymbol{S}_{\mu\nu} = 0 \qquad (1 \leq k < l \leqq N+N').
$$

Chaque équation de normalisation (57) ne contient que les éléments d'une seule matrice colonne $\boldsymbol{X}_k$ et est du second degré par rapport à chacun de ses éléments. Chaque équation d'orthogonalité (58) contient les éléments de deux matrices colonnes différentes $\boldsymbol{X}_k$, $\boldsymbol{X}_l$ et est linéaire par rapport à chacun de leurs éléments.

3. Choix des inconnues du problème compte tenu des conditions d'orthonormalité. « Résidus » du problème définis comme fonctions de ces inconnues. — Etant donné que, parmi les équations (54) et (55) du problème, celles du deuxième

[23] Notons que ces équations, sous forme de produits scalaires égaux à 0, sont équivalentes aux « conditions de self-consistence » utilisées par R. LEFEBVRE, *Jl Chim. phys.*, t. **54**, 1957, p. 168, éq. (4), (5), (6).

[24] Les cas d'indétermination et de « mauvaise » détermination (ill condition) sont étudiés plus loin.

groupe (55) présentent, par rapport à celles du premier, une simplicité particulière, nous les utiliserons tout d'abord de façon à exprimer les $M(N+N')$ éléments inconnus $x_{k\mu}$ en fonction d'un nombre plus petit d'inconnues, soit, d'après (56), $P = M(N+N') - \frac{1}{2}(N+N')(N+N'+1)$. Les équations du problème se réduisent alors aux P équations (54).

Pour définir ces P nouvelles inconnues considérons d'abord les *relations de normalisation* (57). Elles permettent d'exprimer les différents éléments $x_{k1}, \ldots, x_{kM}$ de chaque matrice colonne $\boldsymbol{X}_k$ en fonction des rapports de ces éléments à l'un d'entre eux, soit $x_{k,m(k)}$.

Désignons ces rapports par

$$y_{k\mu} = x_{k\mu}/x_{k,m(k)} \qquad (\mu = 1, \ldots, M \ ; \ 1 \leqq m(k) \leqq M \ ; \ k = 1, \ldots, N+N'), \tag{59}$$

avec

$$y_{k,m(k)} = 1 \qquad (k = 1, \ldots, N+N'). \tag{60}$$

Soit $\boldsymbol{Y}_k$ la matrice colonne d'éléments $y_{k1}, \ldots, y_{kM}$

$$\boldsymbol{Y}'_k = [y_{k1}, \ldots, y_{kM}] \qquad (k = 1, \ldots, N+N'). \tag{61}$$

D'après (59) les matrices colonnes $\boldsymbol{X}_k$ et $\boldsymbol{Y}_k$ sont reliées par

$$\boldsymbol{X}_k = x_{k,m(k)} \boldsymbol{Y}_k \qquad (k = 1, \ldots, N+N') \tag{62}$$

et les conditions de normalisation (57) s'écrivent

$$[x_{k,m(k)}]^2 \, \boldsymbol{Y}'_k \boldsymbol{S} \boldsymbol{Y}_k = 1 \qquad (k = 1, \ldots, N+N'),$$

d'où

$$x_{k,m(k)} = (\boldsymbol{Y}'_k \boldsymbol{S} \boldsymbol{Y}_k)^{-1/2} \qquad (k = 1, \ldots, N+N') \tag{63}$$

et

$$x_{k\mu} = x_{k,m(k)} \, y_{k\mu} \qquad (\mu = 1, \ldots, M \ ; \ k = 1, \ldots, N+N'). \tag{64}$$

Ces relations (63), (64) expriment que chaque matrice colonne $\boldsymbol{X}_k$ est déterminée comme fonction de la matrice colonne correspondante $\boldsymbol{Y}_k$, ce que nous écrivons symboliquement

$$\boldsymbol{X}_k = \boldsymbol{X}_k(\boldsymbol{Y}_k) \qquad (k = 1, \ldots, N+N'). \tag{65}$$

Chaque matrice colonne $\boldsymbol{Y}_k$ n'est elle-même définie que par $M-1$ éléments, puisque l'élément $y_{k,m(k)}$ est, par définition, égal à 1 d'après (60).

Utilisons maintenant les *relations d'orthogonalité* (58). Etant donné que d'après (62) chaque matrice colonne $\boldsymbol{X}_k$ est proportionnelle à $\boldsymbol{Y}_k$, ces relations (58) sont équivalentes à

$$\boldsymbol{Y}'_k \boldsymbol{S} \boldsymbol{Y}_l \equiv \sum_{\mu,\nu} y_{k\mu} \, y_{l\nu} S_{\mu\nu} = 0 \qquad (1 \leqq k < l \leqq N+N'). \tag{66}$$

Les $M(N+N')$ éléments des $\boldsymbol{Y}_k$ sont reliés par ces $(N+N')(N+N'-1)/2$ relations (66) et de plus $N+N'$ d'entre eux, les éléments $y_{k,m(k)}$, sont fixés par définition égaux à 1.

Parmi les $(M-1)(N+N')$ éléments $y_{k\mu}$ autres que les $y_{k,m(k)}$ on peut ainsi se fixer à priori $(M-1)(N+N') - \frac{1}{2}(N+N')(N+N'-1)$ éléments, ce qui fait, d'après (56), autant d'éléments $y_{k\mu}$ indépendants qu'il y a d'équations (54).

Nous pouvons choisir ces éléments indépendants de la façon suivante. Fixons-nous les M — 1 éléments de $\boldsymbol{Y}_1$ autres que $y_{1,m(1)}$, la matrice colonne $\boldsymbol{Y}_1$ étant alors entièrement fixée.

Considérons maintenant la matrice colonne $\boldsymbol{Y}_2$. A cause de la condition

$$\boldsymbol{Y}_2' \boldsymbol{S} \boldsymbol{Y}_1 = 0 , \tag{67}$$

on peut seulement se fixer M — 2 des M — 1 éléments $y_{2\mu} \neq y_{2,m(2)}$, un de ces éléments restant non fixé, soit y_{2q}, avec $q \neq m(2)$. Cet élément est alors déterminé par la condition (67).

Calculons, à partir de $\boldsymbol{Y}_1$ supposée fixée, la matrice colonne $\boldsymbol{T}_1 = \boldsymbol{S}\boldsymbol{Y}_1$ d'éléments $t_{1\mu}$. La condition (67) s'écrit, en faisant apparaître l'élément non fixé y_{2q},

$$\boldsymbol{Y}_2' \boldsymbol{T}_1 \equiv y_{2q} t_{1q} + \sum_{\mu \neq q} y_{2\mu} t_{1\mu} = 0 , \tag{68}$$

équation qui est linéaire en y_{2q} et détermine cet élément. La matrice colonne $\boldsymbol{Y}_2$ est alors entièrement connue.

Considérons maintenant $\boldsymbol{Y}_3$. A cause des deux conditions

$$\boldsymbol{Y}_3' \boldsymbol{S} \boldsymbol{Y}_k = 0 \qquad (k = 1, 2) , \tag{69}$$

on ne peut se fixer que M — 3 des M — 1 éléments $y_{3\mu} \neq y_{3,m(3)}$, deux de ces éléments restent non fixés, soit y_{3q}, y_{3r}, avec $q, r \neq m(3)$. Ces deux éléments sont alors déterminés par les deux conditions (69).

Calculons la matrice colonne $\boldsymbol{T}_2 = \boldsymbol{S}\boldsymbol{Y}_2$ d'éléments $t_{2\mu}$. Les conditions (69) s'écrivent

$$\boldsymbol{Y}_3' \boldsymbol{T}_k \equiv y_{3q} t_{kq} + y_{3r} t_{kr} + \sum_{\mu \neq q \text{ et } r} y_{3\mu} t_{k\mu} = 0 \qquad (k = 1, 2) , \tag{70}$$

équations qui sont linéaires par rapport à y_{3q}, y_{3r} et déterminent ces éléments.

Et ainsi de suite.

Nous choisissons donc comme éléments $y_{k\mu}$ indépendants :

$$\left.\begin{array}{l} \text{les M} - 1 \text{ éléments } y_{1\mu} \neq y_{1,m(1)}, \\ \text{les M} - 2 \text{ premiers éléments } y_{2\mu} \neq y_{2,m(2)}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \text{plus généralement, les M} - k \text{ premiers éléments } y_{k\mu} \neq y_{k,m(k)}, \text{ avec} \\ \quad k = 1, \ldots, N + N'. \end{array}\right\} \tag{71}$$

Ces éléments sont, d'après (56), au nombre de

$$P = M(N + N') - \tfrac{1}{2}(N + N')(N + N' + 1).$$

Nous définissons ces éléments comme les inconnues du problème.

Si nous fixons les valeurs de ces P *inconnues*, il reste non fixés :

le dernier élément $y_{2\mu} \neq y_{2,m(2)}$,

les deux derniers éléments $y_{3\mu} \neq y_{3,m(3)}$,

.....

plus généralement, les $k - 1$ derniers éléments $y_{k\mu} \neq y_{k,m(k)}$, avec $k = 1, \ldots, N + N'$.

Ces éléments à déterminer sont au nombre de $(N + N')(N + N' - 1)/2$. On les détermine de proche en proche d'après le procédé esquissé ci-dessus.

Supposons les matrices colonnes $\boldsymbol{Y}_1, \ldots, \boldsymbol{Y}_{k-1}$ déjà déterminées et les matrices associées

$$\boldsymbol{T}_l = \boldsymbol{S}\,\boldsymbol{Y}_l \qquad (l = 1, \ldots, k-1) \tag{72}$$

calculées ; on obtient alors les $k-1$ éléments non fixés de la matrice colonne $\boldsymbol{Y}_k$ au moyen du système

$$\boldsymbol{Y}_k'\,\boldsymbol{T}_l \equiv \sum_{\mu} y_{k\mu}\, t_{l\mu} = 0 \qquad (l = 1, \ldots, k-1)\,, \tag{73}$$

qui représente $k-1$ équations linéaires par rapport à ces $k-1$ éléments.

Après résolution de ce système, tous les éléments de $\boldsymbol{Y}_k$ sont alors connus. Ce procédé peut s'écrire symboliquement

$$\boldsymbol{Y}_k = \boldsymbol{Y}_k(\boldsymbol{Y}_1, \ldots, \boldsymbol{Y}_{k-1}) \qquad (k = 1, \ldots, N + N')\,. \tag{74}$$

Une fois toutes les matrices colonnes $\boldsymbol{Y}_k$ obtenues, on en déduit les matrices $\boldsymbol{X}_k$ d'après (63), (64), (65).

Numérotons les éléments (71), définis comme inconnues du problème, dans l'ordre suivant : tout d'abord les éléments appartenant à $\boldsymbol{Y}_1$, puis ceux appartenant à $\boldsymbol{Y}_2$, ... , ceux appartenant à $\boldsymbol{Y}_{N+N'}$ et désignons-les par

$$z_1, z_2, \ldots, z_P\,, \tag{75}$$

avec $P = M(N + N') - \frac{1}{2}(N + N')(N + N' + 1)$. Le nombre de ces éléments (71) appartenant aux matrices $\boldsymbol{Y}_1$, $\boldsymbol{Y}_2$, ... et $\boldsymbol{Y}_k$ est

$$P(k) = M\,k - \tfrac{1}{2}\,k\,(k+1)\,. \tag{76}$$

Ceux appartenant à $\boldsymbol{Y}_k$ s'écrivent ainsi

$$z_{P(k-1)+1}, z_{P(k-1)+2}, \cdots, z_{P(k-1)+M-k}\,, \tag{77}$$

avec

$$z_{P(k-1)+q} = y_{kq} \text{ si } q < m(k)\,, \qquad z_{P(k-1)+q} = y_{k,q+1} \text{ si } q > m(k) \qquad (q = 1, \ldots, M-k\,;\ k = 1, \ldots, N + N')\,. \tag{78}$$

Numérotons de façon analogue les éléments $y_{k\mu}$ non choisis comme inconnues et différents de $y_{k,m(k)}$ et désignons-les par

$$u_1, u_2, \ldots, u_R\,, \tag{79}$$

avec $R = (N + N')(N + N' - 1)/2$. Le nombre de ces éléments u_s appartenant aux matrices colonnes $\boldsymbol{Y}_1$, $\boldsymbol{Y}_2$, ... et $\boldsymbol{Y}_k$ vaut $R(k) = k(k-1)/2$. Ceux appartenant à $\boldsymbol{Y}_k$ s'écrivent ainsi

$$u_{R(k-1)+1}, \cdots, u_{R(k-1)+k-1}\,, \tag{80}$$

avec

$$\begin{aligned} &u_{R(k-1)+s} = y_{k,M-k+s} \quad \text{si} \quad k + s < m(k)\,, \\ &u_{R(k-1)+s} = y_{k,M-k+s+1} \quad \text{si} \quad k + s > m(k) \\ &(s = 1, \ldots, k-1\,;\ k = 1, \ldots, N + N')\,. \end{aligned} \tag{81}$$

Les systèmes linéaires (73) qui déterminent les éléments u_s de $\boldsymbol{Y}_k$ en fonctions des éléments z_s de $\boldsymbol{Y}_k$ et des éléments des matrices colonnes (72) $\boldsymbol{T}_1, \ldots, \boldsymbol{T}_{k-1}$, s'écrivent

$$\sum_{q=1}^{M-k} a_{lq}\, z_{P(k-1)+q} + t_{l,m(k)} + \sum_{s=1}^{k-1} b_{ls}\, u_{R(k-1)+s} = 0 \quad (l = 1, \ldots, k-1)\,, \tag{82}$$

où

$$a_{1q} = \begin{cases} t_{1q} & \text{pour } q < m(k) \\ t_{1,q+1} & \text{pour } q > m(k) \end{cases} \qquad b_{1s} = \begin{cases} t_{1,M-k+s} & \text{pour } k + s < m(k) \\ t_{1,M-k+s+1} & \text{pour } k + s > m(k) \end{cases}$$

les éléments t_{1q} étant ceux de $\boldsymbol{T}_1 = \boldsymbol{S}\,\boldsymbol{Y}_1$.

En résumé, une fois fixées les valeurs des inconnues $z_1, \ldots, z_P$ définies en (71), on en déduit de proche en proche, au moyen des systèmes linéaires (73) c'est-à-dire (82), tous les éléments des matrices colonnes $\boldsymbol{Y}_1, \ldots, \boldsymbol{Y}_{N+N'}$ ce que nous écrivons

$$\boldsymbol{Y}_k = \boldsymbol{Y}_k(z_1, \ldots, z_P) \qquad (k = 1, \ldots, N + N') . \tag{83}$$

A partir de ces matrices colonnes $\boldsymbol{Y}_k$ on calcule alors, d'après (63), (64), (65), les matrices colonnes $\boldsymbol{X}_k$, qui sont ainsi définies comme fonctions des inconnues z_q

$$\boldsymbol{X}_k = \boldsymbol{X}_k(z_1, \ldots, z_P) \qquad (k = 1, \ldots, N + N') . \tag{84}$$

Résidus du problème. — A partir des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_k$ ainsi obtenues, on déduit les matrices carrées $\boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'})$, $\boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'})$ au moyen de (15), (20), (25) et les matrices colonnes supplémentaires $\boldsymbol{X}_m(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'})$, avec $m = N + N' + 1, \ldots, M$, par (48), (49).

On calcule alors les produits scalaires *premiers membres des équations du problème* (54). Ces premiers membres, au nombre de P, sont donc finalement des *fonctions des inconnues* $z_1, \ldots, z_P$, qui s'annulent pour les valeurs solutions de ces inconnues. Nous désignons ces premiers membres ou « résidus » du problème par

$$f_1(z_1, \ldots, z_P), \ldots, f_P(z_1, \ldots, z_P) \tag{85}$$

et les équations du problème s'écrivent alors

$$f_r(z_1, \ldots, z_P) = 0 \qquad (r = 1, \ldots, P) . \tag{86}$$

Choix des éléments de référence des matrices colonnes cherchées. Détermination des valeurs initiales des inconnues. — Dans la définition des rapports

$$y_{k\mu} = x_{k\mu}/x_{k,m(k)} \qquad (\mu = 1, \ldots, M ; k = 1, \ldots, N + N') \tag{59}$$

le choix des éléments de référence $x_{k,m(k)}$ des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_k$ est en principe arbitraire. On pourrait théoriquement prendre par exemple $m(k) = 1$ pour tout k, ce qui simplifierait le formalisme, notamment des systèmes linéaires (82). Mais pour assurer une bonne précision des calculs, il est nécessaire de prendre pour élément de référence $x_{k,m(k)}$ *l'élément de* $\boldsymbol{X}_k$ *ayant le plus grand module*, satisfaisant, par conséquent,

$$| x_{k,m(k)} | \geqq | x_{k\mu} | \qquad (\mu = 1, \ldots, M) . \tag{87}$$

Il en résulte pour les éléments (59),

$$| y_{k\mu} | \leqq 1 \qquad (\mu = 1, \ldots, M ; k = 1, \ldots, N + N') . \tag{88}$$

Grâce à ce choix des $x_{k,m(k)}$ on utilise des éléments $y_{k\mu}$ qui sont bien déterminés et maintenus entre des limites fixes, ce qui réduit au maximum l'accumulation des erreurs d'arrondissement.

Du fait que les éléments $x_{k\mu}$ sont inconnus, on doit déterminer les numéros

m(k) des éléments $x_{k,m(k)}$ en utilisant les éléments des matrices colonnes initiales $\boldsymbol{X}_k^0$ ([25]). On compare les différents éléments $x_{k\mu}^0$ de chaque matrice $\boldsymbol{X}_k^0$ et on pose $\mu = m(k)$ pour l'élément $x_{k\mu}^0$ de plus grand module, soit

$$(89) \qquad | x_{k,m(k)}^0 | \geqq | x_{k\mu}^0 | \qquad (\mu = 1 , \dots , M) .$$

Une fois les numéros m(k) ainsi définis, les éléments (59) des matrices $\boldsymbol{Y}_k$ sont également définis, ainsi que les inconnues (71) $z_1, \dots , z_P$.

A partir des éléments initiaux $x_{k\mu}^0$, on déduit, d'après (59), des éléments $y_{k\mu}$ approchés et par suite des valeurs initiales

$$(90) \qquad z_1^0 , \dots , z_P^0$$

des inconnues définies par (71).

4. Amélioration de valeurs approchées des inconnues par la méthode d'itération de Newton. Convergence de la méthode. Résultats. — Nous avons décrit au paragraphe précédent la suite des opérations permettant de passer de valeurs données aux inconnues (71) aux valeurs correspondantes des résidus (85), ce que nous écrivons

$$f_s \equiv f_s(z_1 , \dots , z_P) \qquad (s = 1 , \dots , P) ,$$

les équations (86) du problème étant

$$f_s(z_1 , \dots , z_P) = 0 \qquad (s = 1 , \dots , P) .$$

A partir des valeurs initiales approchées z_q^0 (90) des inconnues, calculons les résidus

$$(91) \qquad f_s^0 = f_s(z_1^0 , \dots , z_P^0) \qquad (s = 1 , \dots , P) ,$$

qui seront en général petits en module.

Le problème consiste maintenant à modifier les valeurs approchées z_q^0 des inconnues, de façon à réduire simultanément les valeurs absolues de tous les résidus f_s^0. Pour cela, nous appliquons le procédé de Newton ([26]). Ce procédé consiste à remplacer dans les équations (86) du problème les fonctions $f_s(z_1, \dots, z_P)$ par leurs développements au premier ordre autour des valeurs approchées z_q^0, ce qui fournit le système d'équations approchées suivantes :

$$(92) \qquad f_s(z_1^0 , \dots , z_P^0) + \sum_{t=1}^{P} (z_t - z_t^0) \frac{\partial f_s(z_1^0 , \dots , z_P^0)}{\partial z_t} = 0 \qquad (s = 1 , \dots , P) .$$

Ce système approché, dit système newtonien, est linéaire par rapport aux inconnues z_t. Les P^2 dérivées partielles qui y figurent s'obtiendront en donnant successivement à chaque valeur z_t^0 de z_t un certain accroissement ε et en recalculant les valeurs correspondantes des résidus. Ce procédé peut s'écrire

$$(93) \qquad \frac{\partial f_s(z_1^0 , \dots , z_P^0)}{\partial z_t} \simeq \frac{f_s(\dots , z_t + \varepsilon , \dots) - f_s(\dots , z_t , \dots)}{\varepsilon} \qquad (s , t = 1 , \dots , P) .$$

L'accroissement ε doit être choisi assez petit pour que les formules approchées

([25]) Ces matrices colonnes initiales sont, par exemple, les solutions de (30) :
$(\boldsymbol{H}_0 - \varepsilon_k \boldsymbol{S}) \boldsymbol{X}_k^0 = 0$.

([26]) W. E. Milne, Numerical calculus, Princeton, 1949, p. 49.

ci-dessus soient valables, assez grand pour que les différences figurant au numérateur dans (93) soient obtenues avec une précision acceptable ([27]). Ces conditions doivent être introduites dans le programme sous forme de tests.

Une fois les dérivées partielles (93) calculées, on a tous les éléments du système linéaire newtonien (92). On résout alors ce système. Les solutions obtenues constituent des valeurs, soit $z_1^1, \ldots, z_P^1$, des inconnues qui, sous certaines conditions, seront plus proches des solutions cherchées que leurs valeurs initiales z_q^0.

On répète alors, en partant de ces nouvelles valeurs z_q^1, l'ensemble des opérations précédemment décrites, qui ont transformé les valeurs z_q^0 en z_q^1 et on obtient des valeurs z_q^2 des inconnues qui doivent être encore plus proches des solutions que les z_q^1.

Et ainsi de suite.

Le *procédé itératif* ainsi défini s'écrit, d'après (92),

$$(94) \qquad f_s(z_1^n, \ldots, z_P^n) + \sum_{t=1}^{P} (z_t^{n+1} - z_t^n) \frac{\partial f_s(z_1^n, \ldots, z_P^n)}{\partial z_t} = 0 \qquad (s = 1, \ldots, P),$$

où z_1^n, ..., z_P^n désignent les valeurs obtenues pour les inconnues au bout du n^{me} cycle d'itération.

Ce système itératif, supposé résolu par rapport aux z_t^{n+1}, peut s'exprimer par les relations de récurrence

$$(95) \qquad z_t^n = z_t^n(z_1^{n-1}, \ldots, z_P^{n-1}) \qquad (t = 1, \ldots, P ; n = 1, 2, 3, \ldots).$$

Supposons que les suites z_t^n ainsi définies convergent vers des limites finies, soit

$$(96) \qquad \lim_{n \to \infty} z_t^n = Z_t \qquad (t = 1, \ldots, P).$$

Ces limites Z_t constitueront une *solution du problème.*

Conditions de convergence. — On démontre que si le problème admet une solution constituée par les valeurs

$$(97) \qquad Z_1, \ldots, Z_P$$

des inconnues, le procédé de Newton, symbolisé par (94), (95), possède un domaine de convergence autour de cette solution, pourvu que le déterminant fonctionnel des résidus (85) soit différent de zéro pour ces valeurs solutions (97), c'est-à-dire

$$(98) \qquad \frac{\partial(f_1, \ldots, f_P)}{\partial(z_1, \ldots, z_P)} \neq 0 \qquad \text{pour} \qquad z_1 = Z_1, \ldots, z_P = Z_P.$$

Les suites z_t^n (n = 1, 2, 3, ...) convergent alors vers les solutions Z_t si les valeurs initiales z_t^0 se trouvent à l'intérieur de ce domaine de convergence, autrement dit si elles satisfont des conditions de la forme

$$(99) \qquad |z_t^0 - Z_t| \leqq R \qquad (t = 1, \ldots, P),$$

où R est le rayon de convergence.

([27]) Ces deux conditions ne sont d'ailleurs pas toujours conciliables ; voir plus loin la discussion de la précision des résultats.

Nous discutons plus loin le cas où le déterminant fonctionnel des résidus est identiquement nul, certaines des matrices colonnes ou orbitales cherchées étant « dégénérées », et le cas où ce déterminant est voisin de 0 pour les solutions Z_t cherchées, certaines matrices colonnes étant « quasi dégénérées ».

Si les valeurs initiales z_t^0 sont hors du domaine de convergence (99) associé aux valeurs Z_t cherchées, les suites z_t^n convergeront en général vers des valeurs Z_t' différentes des valeurs cherchées Z_t.

Du point de vue physique, les orbitales ainsi obtenues correspondront alors à un état physique autre que l'état que l'on désirait étudier, par exemple à un état excité au lieu de l'état fondamental ([28]).

Arrêt du processus itératif. Précision des valeurs limites. — Le procédé itératif symbolisé par (94) ou (95) doit être poursuivi jusqu'à ce que les valeurs z_t^n obtenues pour les inconnues restent constantes d'un cycle au suivant, à la précision désirée, ce qui peut s'écrire

$$\left| z_t^{n+1} - z_t^n \right| < \alpha \qquad (t = 1, \ldots, P), \tag{100}$$

α représentant l'erreur tolérée sur les résultats.

Lorsque n tend vers l'infini, les valeurs z_t^n restent entachées d'une erreur qui provient du fait qu'on ne garde qu'un nombre limité de chiffres au cours du calcul et que, par suite, on commet, au cours de chaque cycle, une succession d'erreurs d'arrondissement dont les effets s'accumulent. La limite inférieure de cette erreur, pour $n \to \infty$, dépend essentiellement de la nature du système linéaire newtonien (94) pour n grand ([29]).

Si le déterminant fonctionnel des résidus (98) est nul ou quasi nul pour les valeurs limites Z_t, le système newtonien (94) est, à la limite, indéterminé ou mal déterminé et la précision obtenue pour les valeurs limites sera nulle ou mauvaise. Ces cas sont étudiés plus loin.

Vitesse de convergence. — Le système itératif utilisé (92) ou (94), qui est du type de Newton, tient compte des variations au premier ordre des premiers membres des équations (54) ou résidus f_s et, par suite, ce système définit un procédé itératif qui, en général, *converge au second ordre ou quadratiquement.* donc à une vitesse assez grande.

Si le déterminant fonctionnel des résidus (98) est nul ou quasi nul pour les solutions Z_s, l'ordre de convergence s'abaisse à 1 ou presque à 1, la convergence n'est plus alors que linéaire ou presque linéaire et la vitesse de convergence est fortement abaissée (voir plus loin).

Résultats. Grandeurs physiques du système étudié. — Une fois obtenues les valeurs limites Z_s des inconnus (71), avec une précision que nous supposons

([28]) Il existe des critères permettant de savoir si l'on a bien obtenu les orbitales de l'état que l'on désirait étudier ; voir C. C. J. Roothaan, *Rev. mod. Physics*, t. **32**, 1960, p. 182, 2e colonne, dernier alinéa.

([29]) Les systèmes linéaires (82), servant à construire les matrices colonnes Y_k à partir des valeurs des inconnues, sont en effet des systèmes bien déterminés, du fait qu'ils conduisent à des matrices colonnes satisfaisant des relations d'orthogonalité.

satisfaisante, nous en déduisons au moyen des systèmes (82) les matrices colonnes $\boldsymbol{Y}_k$ « exactes » et ensuite, au moyen de (63), (64), les $N + N'$ matrices colonnes cherchées $\boldsymbol{X}_k$. Ces matrices colonnes constituent les solutions du système donné (34) à (36) ou (54), (55).

Leurs éléments sont, par définition, les coefficients des développements (13) des orbitales autocohérentes cherchées Φ_k suivant les fonctions de base choisies χ_μ.

Ces orbitales Φ_k représentent les solutions du problème autocohérent. Elles serviront de point de départ pour calculer les grandeurs physiques du système étudié.

Pour obtenir ces grandeurs, nous calculons d'abord, à partir des $\boldsymbol{X}_k$,

les « matrices de densité » $\boldsymbol{R}_1$ et $\boldsymbol{R}_2$, formules (15),

les matrices carrées $\boldsymbol{G}_1(\boldsymbol{R}_1)$, $\boldsymbol{G}_1(\boldsymbol{R}_2)$, $\boldsymbol{G}_2(\boldsymbol{R}_2)$, formules (19) et (20),

les « matrices hamiltoniennes » $\boldsymbol{H}_1$ et $\boldsymbol{H}_2$, formules (25),

comme on le fait à chaque cycle d'itération, mais en conservant ces différentes matrices et nous calculons, de plus, les multiplicateurs de Lagrange e_{ii}, e_{jj}, e_{ij} par les formules (37) à (39).

Parmi les grandeurs physiques calculables à partir de ces différentes quantités matricielles et scalaires, nous considérons : la densité électronique, l'énergie totale, les énergies d'ionisation.

La densité électronique en un point (r), soit $\rho(r)$, a pour expression

$$\rho(r) = \sum_{\mu,\nu=1}^{M} \left[(2\,R_1)_{\mu\nu} + (R_2)_{\mu\nu}\right] \chi_\mu^*(r)\,\chi_\nu(r)\,. \tag{101}$$

L'énergie totale est donnée par (21).

Les énergies d'ionisation sont les valeurs propres de la matrice des multiplicateurs e_{ii}, e_{jj}, e_{ij}, c'est-à-dire les racines de l'équation déterminante

$$|\, e_{ij} - \varepsilon\,\delta_{ij}\,| = 0\,, \tag{102}$$

cette équation étant de degré $N + N'$.

5. Dénombrement des opérations requises pour les différentes étapes d'un cycle d'itération. Simplification des calculs pour les derniers cycles. — Les différentes étapes d'un cycle comprennent :

1° le calcul des P résidus pour : les valeurs initiales des P inconnues, P systèmes de valeurs obtenus en donnant successivement à chaque inconnue un accroissement ε afin d'obtenir les P^2 dérivées partielles des résidus, soit au total $P + 1$ *calculs des résidus* ;

2° la résolution du système linéaire newtonien, qui est d'ordre P.

1° Le calcul des résidus pour des valeurs données des inconnues comprend essentiellement :

a) la formation, à partir des valeurs des inconnues, des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_k$ $(k = 1, \ldots, N + N')$;

b) le calcul, à partir de ces matrices colonnes, des matrices hamiltoniennes $\boldsymbol{H}_1$ et $\boldsymbol{H}_2$;

c) la formation des matrices colonnes supplémentaires $\boldsymbol{X}_m$ $(m = N + N' + 1, \ldots, M)$;

d) le calcul des produits scalaires (54) constituant les résidus.

L'étape *a*) consiste principalement à résoudre les $N + N' - 1$ systèmes linéaires (73) ou (82), qui sont respectivement d'ordre 1, 2, ..., $N + N' - 1$.

Etant donné que la résolution d'un système linéaire d'ordre n demande sensiblement [30]

$$n^3/3 \text{ opérations}, \tag{103}$$

l'ensemble du calcul suppose donc un nombre d'opérations

$$m_1 = \sum_{n=1}^{N+N'-1} \frac{1}{3} n^3,$$

soit, pour $N + N'$ grand,

$$m_1 = (N + N')^4/12. \tag{104}$$

L'étape *b*), calcul des matrices hamiltoniennes $\boldsymbol{H}_1$ et $\boldsymbol{H}_2$ par les formules (15), (20), (25), représente sensiblement, pour M grand,

$$m_2 = M^4/2 \text{ opérations}. \tag{105}$$

Les étapes *c*) et *d*) sont, au point de vue du nombre d'opérations, négligeables devant les étapes *a*) et *b*).

Finalement le *calcul des* P *résidus*, pour des valeurs données des P inconnues, requiert sensiblement, d'après (104) et (105),

$$m = \frac{1}{12}(N + N')^4 + \frac{1}{2} M^4 \text{ opérations}. \tag{106}$$

Ce calcul des résidus doit être répété pour P systèmes différents de valeurs des inconnues, afin d'obtenir les dérivées des résidus (93).

D'après (56), P vaut sensiblement, pour M et $N + N'$ grands,

$$P \simeq M(N + N') - \tfrac{1}{2}(N + N')^2. \tag{107}$$

Le calcul des dérivées des résidus exige donc, d'après (106) et (107),

$$m\,P = \frac{1}{2} M^5 (N + N') - \frac{1}{4} M^4 (N + N')^2 + \frac{1}{12} M (N + N')^5 - \frac{1}{24} (N + N')^6 \text{ opérations}. \tag{108}$$

On peut admettre que le nombre M de fonctions de base utilisées doit être à peu près proportionnel au nombre $N + N'$ d'orbitales cherchées. Les nombres d'opérations (106) et (108), correspondant au calcul des résidus et à celui de leurs dérivées, peuvent donc s'écrire

$$m \simeq k_1 (N + N')^4, \tag{109}$$

$$m\,P \simeq k_2 (N + N')^6. \tag{110}$$

2° *La résolution du système linéaire newtonien* (94), *qui est d'ordre* P, demande environ, pour M et $N + N'$ grands,

[30] A. D. Booth, Numerical methods, éd. Butterworth, London, 1955, p. 72.

$$(111) \qquad \frac{1}{3}P^3 \simeq \frac{1}{3}(N+N')^3\left[M-\frac{1}{2}(N+N')\right]^3 \text{ opérations},$$

nombre qui varie également *comme* $(N+N')^6$.

Finalement, *le nombre total d'opérations pour un cycle* vaut sensiblement

$$(112) \quad m\,P+\frac{1}{3}P^3 \simeq \frac{1}{2}M^5(N+N')-\frac{1}{4}M^4(N+N')^2+\frac{1}{12}M(N+N')^5- \\ -\frac{1}{24}(N+N')^6+\frac{1}{3}(N+N')^3\left[M-\frac{1}{2}(N+N')\right]^3,$$

nombre qui varie comme

$$(113) \qquad k(N+N')^6.$$

Simplification des calculs pour les derniers cycles. — L'analyse précédente nous montre que dans l'exécution d'un cycle d'itération, les étapes « coûteuses » sont : le calcul des dérivées des résidus, la résolution du système linéaire newtonien, qui toutes deux demandent environ $(N+N')^6$ opérations.

Les deux types de calculs sont dus au choix d'un procédé de Newton pour améliorer les inconnues et on pourrait les éviter et sans doute abréger chaque cycle en remplaçant le procédé de Newton par un procédé de relaxation convenablement choisi [31].

Mais lorsqu'on a fait un nombre suffisant de cycles pour que les valeurs z_t^n obtenues pour les inconnues soient assez proches des valeurs exactes Z_t, ces valeurs z_t^n varient peu ensuite d'un cycle au suivant et il en est de même des valeurs des résidus, fonctions de ces inconnues, et des dérivées des résidus. On peut alors maintenir ces dérivées constantes pour tous les cycles ultérieurs [32].

On convient ainsi de maintenir les dérivées des résidus constantes dès que, pour une certaine valeur ν de n,

$$(114) \qquad \left|\frac{\partial f_s(z_1^\nu,\ldots,z_P^\nu)}{\partial z_t}-\frac{\partial f_s(z_1^{\nu-1},\ldots,z_P^{\nu-1})}{\partial z_t}\right|<\delta \qquad (s,t=1,\ldots,P),$$

δ étant une quantité à fixer de manière convenable.

Alors, pour les cycles ultérieurs, avec $n>\nu$:

1° on n'a plus à calculer les résidus qu'une seule fois par cycle, ce qui requiert simplement, d'après (106), m opérations ;

2° les systèmes newtoniens (94) successifs ont tous la même matrice de coefficients. On calcule une fois pour toutes l'inverse de cette matrice [33], qui est $P\times P$, soit

$$(115) \qquad \left[\frac{\partial f_s(z_1^\nu,\ldots,z_P^\nu)}{\partial z_t}\right]^{-1}.$$

A chaque cycle la matrice colonne $P\times 1$ des valeurs améliorées z_t^{n+1} des

[31] D. N. de G. Allen, Relaxation methods, éd. Mac Graw Hill, New York, 1954.

[32] Une telle simplification est courante dans l'usage des procédés de Newton : voir, par exemple, D. R. Hartree, Numerical analysis, Clarendon Press, Oxford, 1952, 1re éd., p. 195.

[33] Voir D. R. Hartree, Numerical analysis, Clarendon Press, Oxford, 1952.

inconnues s'obtient alors, d'après (94), en fonction des matrices colonnes des valeurs z_t^n et des valeurs $f_q(z_1^n, \ldots, z_P^n)$ par

$$(116) \qquad [z_t^{n+1}] = [z_t^n] - \left[\frac{\partial f_s(z_1^\nu, \ldots, z_P^\nu)}{\partial z_t}\right]^{-1} [f_q(z_1^n, \ldots, z_P^n)]$$

$$(t = 1, \ldots, P \; ; \; n = \nu + 1, \nu + 2, \ldots)$$

où $[z_t^{n+1}]$, $[z_t^n]$, $[f_q(z_1^n, \ldots, z_P^n)]$ désignent les matrices colonnes des éléments correspondants.

Le calcul des valeurs améliorées z_t^{n+1} à chaque cycle par la formule ci-dessus *demande seulement* P^2 *opérations*, nombre qui varie aussi comme $(N + N')^4$.

Au total, *pour les derniers cycles*, où l'on maintient constantes les dérivées des résidus, le nombre d'opérations par cycle se réduit environ à

$$(117) \qquad m + P^2 \simeq \frac{1}{12}(N + N')^4 + \frac{1}{2}M^4 + (N + N')^2 \left[M - \frac{1}{2}(N + N')\right]^2$$

$$\simeq k\,(N + N')^4 .$$

Un tel nombre d'opérations par cycle ne peut pas être réduit davantage, dans un problème de champ autocohérent, puisque le calcul des éléments des matrices hamiltoniennes, qui sont de type $M \times M$, fait intervenir une double sommation (20), (25) et, par conséquent, requiert toujours $M^4/2$ opérations environ, quelle que soit par ailleurs la méthode de résolution choisie.

6. **Cas de solutions dégénérées ou quasi dégénérées.** — *1. Solutions dégénérées.* — Considérons le cas où un certain nombre de multiplicateurs diagonaux e_{ii} figurant dans (34) ou e_{jj} figurant dans (35) sont égaux. Autrement dit, supposons que l'on ait

$$(117) \qquad e_{kk} = e_{k+1,k+1} = \cdots = e_{k+l,k+l} ,$$

avec, soit $1 \leqq k < k + l \leqq N$, soit $N + 1 \leqq k < k + l \leqq N + N'$, les multiplicateurs diagonaux étant numérotés de telle sorte que

$$(118) \qquad e_{11} \leqq e_{22} \leqq \ldots \leqq e_{N+N',N+N'} .$$

Les $l + 1$ matrices colonnes $\boldsymbol{X}_k, \ldots, \boldsymbol{X}_{k+l}$ associées à ces multiplicateurs diagonaux égaux, sont « dégénérées », c'est-à-dire que si l'on remplace ces $l + 1$ matrices colonnes, considérées comme des solutions du problème, par $l + 1$ nouvelles matrices colonnes, combinaisons des précédentes et satisfaisant les conditions d'orthonormalité (36), soit

$$(119) \qquad \boldsymbol{T}_u = \sum_{v=k}^{k+l} a_{uv} \boldsymbol{X}_v \qquad (k \leqq u \leqq k + l) ,$$

avec

$$(120) \qquad \boldsymbol{T}'_u \boldsymbol{S} \boldsymbol{T}_v = \delta_{uv} \qquad (k \leqq u \leqq v \leqq k + l) ,$$

ces $l + 1$ nouvelles matrices colonnes $\boldsymbol{T}_u$ sont encore des solutions du problème [34].

[34] E. Bauer, Introduction à la théorie des groupes et à ses applications en physique quantique, *Ann. Inst. H. Poincaré*, t. **4**, 1933, n° 1.

Si l'on utilise comme inconnues ces nouvelles matrices colonnes $\boldsymbol{T}_u$ ($u = k, \ldots, k + l$) à la place des anciennes $\boldsymbol{X}_v$ ($v = k, \ldots, k + l$), les équations (34) à (36) du problème gardent exactement la même forme, les multiplicateurs non diagonaux relatifs à $\boldsymbol{X}_k, \ldots, \boldsymbol{X}_{k+l}$ étant seulement transformés par la transformation linéaire exprimée en (119).

Les coefficients a_{uv} de cette transformation forment une matrice carrée $(l + 1) \times (l + 1)$, soit $\boldsymbol{A}$, qui, d'après les conditions (120), satisfait la relation

$$\boldsymbol{A}\,\boldsymbol{A}' = \boldsymbol{I}_{l+1}\,, \tag{121}$$

autrement dit, qui est une matrice orthonormale ([35]).

Une telle matrice, compte tenu de (121), est définie par

$$Q_l = l(l + 1)/2 \tag{122}$$

paramètres.

L'ensemble des $l + 1$ matrices colonnes solutions (119) est donc défini en fonction de ces Q_l paramètres arbitraires, c'est-à-dire avec une indétermination d'ordre Q_l donné par (122).

Il en est de même des inconnues z_s associées, suivant (71), aux matrices colonnes $\boldsymbol{Y}_k, \ldots, \boldsymbol{Y}_{k+l}$.

Ces inconnues s'écrivent, d'après (78),

$$z_{P(u-1)+1}, \ldots, z_{P(u-1)+M-u} \qquad (u = k, \ldots, k + l)\,. \tag{123}$$

Ces inconnues, qui sont au nombre de

$$P(k, l) = (M - k)(l + 1) - \tfrac{1}{2} l (l + 1)\,, \tag{124}$$

ne sont également déterminées qu'en fonction de Q_l paramètres arbitraires. On peut, par exemple, fixer arbitrairement Q_l de ces inconnues, les $P(k, l) - Q_l$ inconnues restantes étant alors déterminées.

Le système à résoudre

$$f_r(z_1, \ldots, z_P) = 0 \qquad (r = 1, \ldots, P) \tag{86}$$

est ainsi indéterminé d'ordre Q_l. Il existe, entre ses P premiers membres ou résidus $f_r(z_1, \ldots, z_P)$, Q_l relations indépendantes et le déterminant fonctionnel du système est identiquement nul et de rang $P - Q_l$ ([36]) :

$$\frac{\partial(f_1, \ldots, f_P)}{\partial(z_1, \ldots, z_P)} \equiv 0\,, \qquad r\left[\frac{\partial(f_1, \ldots, f_P)}{\partial(z_1, \ldots, z_P)}\right] = P - Q_l\,. \tag{125}$$

Ce déterminant fonctionnel étant aussi le déterminant des coefficients du système linéaire newtonien (94), ce système linéaire est indéterminé d'ordre Q_l. Si on résout ce système par élimination, on obtient, après élimination de $P - Q_l$ inconnues, Q_l équations identiquement vérifiées. Si, à la fin du premier cycle, lors de la résolution du système newtonien, un tel cas apparaît :

1° on calcule alors les $N + N'$ multiplicateurs diagonaux par les formules (37) et (38) et on doit constater que $l + 1$ d'entre eux sont égaux ou tout au moins

([35]) L. Mirsky, An introduction to linear algebra, 1955, chap. 8, p. 222.

([36]) G. Valiron, Cours d'analyse mathématique, éd. Masson, Paris, 1948, t. 1, p. 252.

voisins (suivant la façon dont on a choisi les matrices colonnes initiales et suivant la nature de la dégénérescence) ;

2° on note les numéros $k, k+1, \ldots, k+l$ de ces multiplicateurs diagonaux et on en déduit, d'après (123), (124), les numéros $P(k-1)+1, \ldots, P(k-1)+P(k,l)$ des inconnues z_s associées à $\boldsymbol{Y}_k, \ldots, \boldsymbol{Y}_{k+l}$;

3° on donne une fois pour toutes à $Q_l = l(l+1)/2$ de ces inconnues des valeurs déterminées (par exemple leurs valeurs initiales) et on numérote les inconnues restantes $z_1, \ldots, z_{P-Q_l}$;

4° parmi les P résidus $f_r(z_1^0, \ldots, z_P^0)$, $r = 1, \ldots, P$, obtenus au premier cycle, on garde les $P - Q_l$ d'entre eux qui ont le plus grand module ; on les numérote $f_1, \ldots, f_{P-Q_l}$ et on élimine les autres.

Les équations du problème s'écrivent alors

$$f_r(z_1, \ldots, z_{P-Q_l}) = 0 \qquad (r = 1, \ldots, P - Q_l) \tag{126}$$

et elles constituent un système qui est en général bien déterminé et peut se résoudre sans difficulté particulière.

Pour les inconnues z_s de (123) dont on fixe la valeur, on peut prendre, par exemple,

$$\left\{\begin{array}{l} \text{les } l \text{ premières inconnues définies à partir de } \boldsymbol{Y}_k, \\ \text{les } l-1 \text{ premières inconnues définies à partir de } \boldsymbol{Y}_{k+1}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \text{la première inconnue définie à partir de } \boldsymbol{Y}_{k+l-1}, \end{array}\right. \tag{127}$$

ce qui fait bien $Q_l = l(l+1)/2$ inconnues fixées.

2. Solutions quasi dégénérées. — Le cas précédent est un cas limite qui n'apparaît en fait que lorsque le système physique étudié présente des éléments de symétrie. La théorie des groupes permet alors de décomposer le système initial d'équations en systèmes partiels, qui correspondent chacun à une représentation irréductible du groupe de symétrie en question et que l'on résout séparément et successivement à chaque cycle d'itération ([37]). Les cas de dégénérescence « accidentelle », c'est-à-dire non due à l'existence d'une symétrie, sont exceptionnels.

Plus important dans la pratique est le cas de solutions ou orbitales *quasi dégénérées*, correspondant à des multiplicateurs diagonaux e_{kk} quasi égaux.

Supposons que l'on ait

$$e_{kk} \simeq e_{k+1,k+1} \simeq \ldots \simeq e_{k+l,k+l}\,, \tag{128}$$

avec, soit $1 \leqq k < k+l \leqq N$, soit $N+1 \leqq k < k+l \leqq N+N'$. Les matrices colonnes associées $\boldsymbol{X}_k, \ldots, \boldsymbol{X}_{k+l}$ sont alors « quasi dégénérées ».

Le déterminant fonctionnel des résidus est dans ce cas voisin de 0 pour les solutions Z_s et voisin d'un déterminant nul de rang $P - Q_l$:

$$\frac{\partial(f_1, \ldots, f_P)}{\partial(z_1, \ldots, z_P)} \simeq 0 \quad \text{pour} \quad z_t = Z_t \quad (t = 1, \ldots, P)\,. \tag{129}$$

([37]) Pour l'application de la théorie des groupes à la mécanique quantique, voir ([34]) et H. Eyring, J. Walter & G. E. Kimball, Quantum chemistry, éd. Wiley, New York, 1948, p. 172. Pour l'application plus spécialement à la résolution itérative des problèmes autocohérents, voir C. C. J. Roothaan, *Rev. mod. Physics*, t. **23**, 1951, p. 80, § 5 et t. **32**, 1960, p. 179.

Le système linéaire newtonien est, à la limite, un système mal déterminé ([38]) et voisin d'un système indéterminé d'ordre Q_1. Si on résout ce système par élimination, on obtient, après élimination de $P - Q_1$ inconnues, Q_1 équations à coefficients tous petits en module et par suite connus seulement avec une mauvaise précision. Il convient dans ce cas de déterminer de façon particulière les P(k, l) inconnues (123) correspondant aux $l + 1$ matrices colonnes quasi dégénérées.

Pour cela, on peut :

soit appliquer une extension de la méthode de Newton au cas d'un système d'équations ayant des solutions voisines, ce qui requiert le calcul de certaines dérivées secondes des inconnues ([39]) ;

soit employer un procédé d'interpolation inverse, consistant essentiellement à calculer numériquement les résidus de façon serrée au voisinage des solutions cherchées ([40]) ;

soit utiliser une méthode de relaxation ([41]).

Ce problème de la recherche de solutions quasi dégénérées constitue la difficulté essentielle de la résolution des équations du champ autocohérent. Ce problème s'apparente à celui de la résolution d'une équation algébrique ayant des racines voisines ou voisines en module ([42]) et à celui de la diagonalisation d'une matrice ayant des valeurs propres voisines ou voisines en module ([43]). A notre connaissance, il n'a jamais été étudié de façon systématique en ce qui concerne les équations du champ autocohérent. Avec l'emploi de méthodes linéaires du type de Roothaan, ce problème se ramène, à chaque cycle, à la diagonalisation d'une matrice ayant des valeurs propres voisines, question déjà étudiée par ailleurs. Avec l'emploi de méthodes quadratiques, le problème est plus complexe, mais de nature analogue.

Nous revenons sur l'importance de cette question dans la conclusion.

([38]) Pour la notion d'équations « mal déterminées » (ill-conditioned) voir, par exemple, D. R. Hartree, Numerical analysis, Clarendon Press, Oxford, 1952, 1re éd., p. 152, § 8-4. Pour la résolution de telles équations, voir E. Bodewig, Matrix calculus, North-Holland Publ., Amsterdam, 1956, p. 133, § 2-9.

([39]) W. E. Milne, Numerical calculus, Princeton, 1949, p. 49.

([40]) H. Mineur, Techniques de calcul numérique, éd. Béranger, Paris, 1952, p. 12, 133 et 141 ; E. T. Whittaker & G. Robinson, The calculus of observations, London, 1924, p. 50. J. B. Scarborough, Numerical mathematical analysis, Oxford Univ. Press, 1950, p. 88.

([41]) D. R. Hartree, Numerical analysis, Clarendon Press, Oxford, 1952, 1re éd., p. 167, § 8-5 ou 2e éd., p. 185, § 8-5 ;

D. N. de G. Allen, Relaxation methods, éd. McGraw-Hill, New York, 1954.

([42]) J. Peltier, Résolution numérique des équations algébriques, Paris, 1957, p. 40 et 98 ; R. A. Buckingham, Numerical methods, éd. I. Pitman, London, 1957, p. 260 et 277 ; J. B. Scarborough, Numerical mathematical analysis, Oxford Univ. Press, 1950, p. 213 ; A. C. Aitken, *Proc. Royal Soc.* [A], t. **46**, 1925, p. 289 ;

R. de Montessus & R. d'Adhémar, Calcul numérique, Paris, 1911, p. 57, 62 et 75.

([43]) J. B. Rosser, C. Lanczos, M. R. Hestenes & W. Karuch, *Jl Res. Bur. Standards*, t. **47**, 1951, p. 291 ;

R. A. Buckingham, Numerical methods, éd. I. Pitman, London, 1957, p. 389 ;

A. C. Aitken, *Proc. Royal Soc.* [A], t. **57**, 1937, p. 269.

E. Bodewig, Matrix calculus, North-Holland Publ., Amsterdam, 1956, p. 231, § A 2.

III. Application de la méthode proposée à un cas particulier : étude de la liaison CH. Application à ce même cas de la méthode de Roothaan et d'une méthode approchée due à Nesbet

1. **Introduction.** — La méthode de résolution des équations du champ autocohérent que nous venons d'exposer a été appliquée à un cas particulier : l'étude de la liaison CH ([44]). A titre de comparaison, nous avons appliqué à ce même cas la méthode à convergence linéaire de Roothaan ([45]) et une méthode approchée due à Nesbet ([46]).

2. **Modèle de liaison** CH. **Données du problème.** — Le modèle adopté pour la liaison CH équivaut au radical CH dans l'état excité $^4\Sigma^-$. La fonction d'onde (1) de ce modèle s'écrit

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{7!}} \left| \Phi_0 \bar{\Phi}_0 \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \Phi_3 \Phi_4 \right| . \tag{130}$$

L'orbitale Φ_0 est fixée égale à l'orbitale $1s$C du carbone. Les orbitales Φ_3, Φ_4 sont les $2p\pi$, $2p\pi'$ du carbone. Les seules orbitales à déterminer sont Φ_1 et Φ_2 qui sont de type σ, l'une deux fois occupée, l'autre une fois. Les entiers N et N′ valent donc ici $N = N' = 1$.

Les opérateurs autocohérents (11) peuvent s'écrire

$$\left\{ \begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \mathcal{H}_0^1 + 2\,J_1 - K_1 + J_2 - \tfrac{1}{2} K_2 , \\ \mathcal{H}_2 &= \mathcal{H}_0^2 + 2\,J_1 - K_1 + J_2 - K_2 , \end{aligned} \right. \tag{131}$$

en posant

$$\left\{ \begin{aligned} \mathcal{H}_0^1 &= -\frac{1}{2}\Delta - \frac{4}{r_C} - \frac{1}{r_H} + 2\,J_{1sC} - K_{1sC} + J_{2p\pi} - \frac{1}{2} K_{2p\pi} + \\ &\quad + J_{2p\pi'} - \frac{1}{2} K_{2p\pi'} , \\ \mathcal{H}_0^2 &= -\frac{1}{2}\Delta - \frac{4}{r_C} - \frac{1}{r_H} + 2\,J_{1sC} - K_{1sC} + J_{2p\pi} - K_{2p\pi} + \\ &\quad + J_{2p\pi'} - K_{2p\pi'} . \end{aligned} \right. \tag{132}$$

Nous exprimons les orbitales cherchées Φ_1, Φ_2 de façon approchée sous forme de combinaisons linéaires des trois orbitales de base ([47])

$$\left\{ \begin{aligned} \chi_1 &= (2s'\mathrm{C}) = 1{,}025\,23\,(2s\mathrm{C}) - 0{,}226\,04\,(1s\mathrm{C}) \\ \chi_2 &= (2p\sigma\mathrm{C}) , \qquad \chi_3 = (1s\mathrm{H}) . \end{aligned} \right. \tag{133}$$

On a donc ici $M = 3$. Les orbitales cherchées Φ_1 et Φ_2 s'écrivent ainsi, d'après (13),

([44]) Cette étude a été exposée, d'un point de vue de physique théorique, dans deux précédents articles : Mme M. Roux & J.-L. Masse, *Jl Chim. phys.*, t. **56**, 1959, p. 834 ;
J.-L. Masse, *Jl Chim. phys.*, t. **58**, 1961, p. 372.
([45]) C. C. J. Roothaan, *Rev. mod. Physics*, t. **32**, 1960, p. 179.
([46]) J. A. Pople & R. K. Nesbet, *Jl chem. Physics*, t. **22**, 1954, p. 571.
([47]) Mme M. Roux & J.-L. Masse, *Jl Chim. phys.*, t. **56**, 1959, p. 834.

$$\Phi_k = \sum_{\mu=1}^{3} x_{k\mu}\,\chi_\mu \qquad (k = 1, 2)\,. \tag{133'}$$

Les six coefficients $x_{k\mu}$ forment les deux matrices colonnes (14) :

$$\boldsymbol{X}_1 = \begin{bmatrix} x_{11} \\ x_{12} \\ x_{13} \end{bmatrix}, \qquad \boldsymbol{X}_2 = \begin{bmatrix} x_{21} \\ x_{22} \\ x_{23} \end{bmatrix}.$$

A partir de ces matrices colonnes, nous définissons les matrices de densité (15) :

$$\boldsymbol{R}_1 = \boldsymbol{X}_1\,\boldsymbol{X}_1', \qquad \boldsymbol{R}_2 = \boldsymbol{X}_2\,\boldsymbol{X}_2'\,. \tag{134}$$

La matrice des recouvrements $S_{\mu\nu}$ (16) vaut [48]

$$\boldsymbol{S} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0{,}584\,380 \\ 0 & 1 & 0{,}472\,374 \\ 0{,}584\,380 & 0{,}472\,374 & 1 \end{bmatrix}. \tag{135}$$

Les opérateurs $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$ (131) se représentent au moyen des orbitales de base $\chi_1, \ldots, \chi_3$ (133) par les matrices $\boldsymbol{H}_1$ et $\boldsymbol{H}_2$ qui sont symétriques et de type 3×3. Les éléments de ces matrices s'expriment en fonctions des éléments $(R_1)_{\mu\nu}$, $(R_2)_{\mu\nu}$ des matrices $\boldsymbol{R}_1$, $\boldsymbol{R}_2$ (134), d'après (17) à (20) et (25), par les formules suivantes [49]

$$\left\{\begin{aligned} &(H_1)_{\mu\nu} = (H_0^1)_{\mu\nu} + \sum_{\rho=1}^{3}\sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \geqq \rho}}^{3} g_{\mu\nu,\rho\sigma}\,(2\,R_1 + R_2)_{\rho\sigma}\,, \\ &(H_2)_{\mu\nu} = (H_0^2)_{\mu\nu} + \sum_{\rho=1}^{3}\sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \geqq \rho}}^{3} g_{\mu\nu,\rho\sigma}\,(2\,R_1)_{\rho\sigma} \qquad (1 \leqq \mu \leqq \nu \leqq 3)\,, \\ &(H_1)_{\mu\nu} = (H_1)_{\nu\mu}\,,\ (H_2)_{\mu\nu} = (H_2)_{\nu\mu} \qquad (\mu, \nu = 1, \ldots, 3)\,, \end{aligned}\right. \tag{136}$$

où, pour tenir compte de la symétrie des matrices $\boldsymbol{R}_1$ et $\boldsymbol{R}_2$, on a posé (19)

$$g_{\mu\nu,\rho\rho} = c^1_{\mu\nu,\rho\rho}\,, \qquad g_{\mu\nu,\rho\sigma} = c^1_{\mu\nu,\rho\sigma} + c^1_{\mu\nu,\sigma\rho} \qquad (\rho \neq \sigma) \tag{137}$$

$$(1 \leqq \mu \leqq \nu \leqq 3\,;\quad 1 \leqq \rho \leqq \sigma \leqq 3)\,.$$

Dans les relations (136), les éléments $(H_0^1)_{\mu\nu}$, $(H_0^2)_{\mu\nu}$ forment les matrices

$$\left\{\begin{aligned} \boldsymbol{H}_0^1 &= \begin{bmatrix} -1{,}710\,822 & -0{,}184\,562 & -1{,}119\,874 \\ -0{,}184\,562 & -1{,}428\,464 & -0{,}890\,221 \\ -1{,}119\,874 & -0{,}890\,221 & -1{,}616\,938 \end{bmatrix}, \\ \boldsymbol{H}_0^2 &= \begin{bmatrix} -1{,}836\,493 & -0{,}184\,562 & -1{,}173\,763 \\ -0{,}184\,562 & -1{,}462\,741 & -0{,}900\,843 \\ -1{,}173\,763 & -0{,}900\,843 & -1{,}643\,174 \end{bmatrix} \end{aligned}\right. \tag{138}$$

[48] Les valeurs des différentes intégrales de la forme (16), (17), (18) construites à partir des orbitales χ_μ se trouvent dans l'article de Mme M. Roux & J.-L. Masse, *Jl Chim. phys.*, t. **56**, 1959, p. 840, app. II.

[49] Dans l'expression des $(H_2)_{\mu\nu}$, les termes en $(R_2)_{\rho\sigma}$ (25), qui proviennent de la partie $J_2 - K_2$ de $\mathcal{H}_2$ (131), ont été omis car ils disparaissent dans les équations. Il résulte de cette omission que les matrices $\boldsymbol{H}_1$ et $\boldsymbol{H}_2$ que l'on obtient sont très différentes [voir plus loin (155) et (165)].

et les coefficients $g_{\mu\nu,\rho\sigma}$:

$$
\left\{
\begin{array}{lll}
g_{11,11} = 0{,}287\,782 & g_{22,11} = 0{,}519\,181 & g_{33,11} = 0{,}331\,402\,, \\
g_{11,13} = 0{,}299\,050 & g_{22,13} = 0{,}534\,938 & g_{33,12} = 0{,}058\,988\,, \\
g_{11,22} = 0{,}519\,181 & g_{22,22} = 0{,}318\,017 & g_{33,13} = 0{,}314\,046\,. \\
g_{11,23} = 0{,}411\,176 & g_{22,23} = 0{,}255\,038 & g_{33,22} = 0{,}372\,747\,, \\
g_{11,33} = 0{,}331\,402 & g_{22,33} = 0{,}372\,747 & g_{33,23} = 0{,}324\,630\,, \\
 & & g_{33,33} = 0{,}312\,500\,,
\end{array}
\right. \tag{138'}
$$

$$
\left\{
\begin{array}{lll}
g_{12,12} = -0{,}102\,500 & g_{13,11} = 0{,}149\,525 & g_{23,11} = 0{,}205\,588\,, \\
g_{12,13} = -0{,}039\,338 & g_{13,12} = -0{,}039\,338 & g_{23,12} = -0{,}020\,559\,. \\
g_{12,23} = -0{,}020\,559 & g_{13,13} = 0{,}069\,912 & g_{23,13} = 0{,}202\,438\,, \\
g_{12,33} = 0{,}029\,494 & g_{13,22} = 0{,}267\,469 & g_{23,22} = 0{,}127\,519\,, \\
 & g_{13,23} = 0{,}202\,438 & g_{23,23} = 0{,}045\,672\,, \\
 & g_{13,33} = 0{,}157\,023 & g_{23,33} = 0{,}162\,315\,,
\end{array}
\right.
$$

tous les coefficients $g_{\mu\nu,\rho\sigma}$ non écrits étant nuls.

Les équations du champ autocohérent (27) s'écrivent [50]

$$
\left\{
\begin{array}{l}
\left[\boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2) - e_{11}\,\boldsymbol{S}\right]\boldsymbol{X}_1 - \tfrac{1}{2}\,e_{12}\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_2 = \boldsymbol{O}_3^1\,, \\
\left[\boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2) - e_{22}\,\boldsymbol{S}\right]\boldsymbol{X}_2 - e_{12}\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_1 = \boldsymbol{O}_3^1\,,
\end{array}
\right. \tag{139}
$$

où les matrices $\boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2)$, $\boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2)$ sont définies en fonction des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$ par (134), (136), (138) et (138').

Les conditions d'orthonormalité (24) s'écrivent de même

$$
\boldsymbol{X}_1'\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_1 = 1\,, \quad \boldsymbol{X}_2'\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_2 = 1\,, \quad \boldsymbol{X}_1'\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_2 = 0\,. \tag{140}
$$

3. **Application de la méthode proposée.** — *1. Ecriture des équations sous la forme* (54). *Résidus.* — Les relations (37) à (40) entre les multiplicateurs de Lagrange et les matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$ sont :

$$
e_{11} = \boldsymbol{X}_1'\,\boldsymbol{H}_1\,\boldsymbol{X}_1\,, \quad e_{22} = \boldsymbol{X}_2'\,\boldsymbol{H}_2\,\boldsymbol{X}_2\,, \quad e_{12} = 2\,\boldsymbol{X}_1'\,\boldsymbol{H}_1\,\boldsymbol{X}_2 = \boldsymbol{X}_1'\,\boldsymbol{H}_2\,\boldsymbol{X}_2\,. \tag{141}
$$

Les équations (41) à (43), obtenues par élimination des multiplicateurs, se réduisent ici à

$$
\boldsymbol{X}_1'\,(2\,\boldsymbol{H}_1 - \boldsymbol{H}_2)\,\boldsymbol{X}_2 = 0\,. \tag{142}
$$

Les matrices colonnes supplémentaires se réduisent à une seule $\boldsymbol{X}_3$. Celle-ci est entièrement définie par les relations (44) et (45) qui s'écrivent ici

$$
\boldsymbol{X}_3'\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_1 = 0\,, \quad \boldsymbol{X}_3'\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_2 = 0\,, \quad \boldsymbol{X}_3'\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_3 = 1\,. \tag{143}
$$

On calcule $\boldsymbol{X}_3$ en fonction de $\boldsymbol{X}_1$ et $\boldsymbol{X}_2$ suivant le procédé de Schmidt en se donnant une matrice colonne initiale $\boldsymbol{X}_3^0$ et calculant successivement, d'après (48), (49), les scalaires

$$
\lambda_{3i} = \boldsymbol{X}_i'\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_3^0 \qquad (i = 1, 2)\,, \tag{144}
$$

la matrice colonne

[50] Une écriture analogue de ces équations est donnée par J. Higuchi dans son étude des différents états du radical CH : *Jl chem. Physics*, t. **22**, 1954, p. 1344, formules (22).

$$(144') \qquad \boldsymbol{Y}_3 = \boldsymbol{X}_3^0 - \sum_{i\ 1}^{2} \lambda_{3i}\, \boldsymbol{X}_i \,,$$

le scalaire

$$(144'') \qquad \lambda_3 = \left(\boldsymbol{Y}_3' \, S \, \boldsymbol{Y}_3\right)^{-1/2}$$

et la matrice colonne

$$(144''') \qquad \boldsymbol{X}_3 = \lambda_3 \, Y_3 \,.$$

Les équations (52), (53) s'écrivent

$$(145) \qquad \boldsymbol{X}_3' \, \boldsymbol{H}_1 \, \boldsymbol{X}_1 = 0 \,, \qquad \boldsymbol{X}_3' \, \boldsymbol{H}_2 \, \boldsymbol{X}_2 = 0 \,.$$

A partir des équations (142), (145) nous définissons les résidus (54) :

$$(146) \quad f_1 \equiv \boldsymbol{X}_1' \left(\boldsymbol{H}_1 - \tfrac{1}{2}\, \boldsymbol{H}_2\right) \boldsymbol{X}_2 \,, \qquad f_2 \equiv \boldsymbol{X}_3' \, \boldsymbol{H}_1 \, \boldsymbol{X}_1 \,, \qquad f_3 \equiv \boldsymbol{X}_3' \, \boldsymbol{H}_2 \, \boldsymbol{X}_2$$

(ici P = 3).

2. Matrices colonnes initiales. Définition des inconnues. — Nous connaissons déjà, grâce à des études antérieures, des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1^0$, $\boldsymbol{X}_2^0$ [51] qui doivent être relativement proches des matrices colonnes cherchées [52]

$$(147) \qquad \boldsymbol{X}_1^0 = [0{,}63 \quad 0{,}16 \quad 0{,}43]' \,, \qquad \boldsymbol{X}_2^0 = [0{,}73 \quad -0{,}54 \quad -0{,}63]' \,.$$

Les éléments de plus grand module $x^0_{k,m(k)}$ de ces matrices colonnes, tels qu'ils sont définis par (89), sont $x^0_{11} = 0{,}63$, $x^0_{21} = 0{,}73$. Nous admettrons que les éléments de plus grand module des matrices colonnes solutions $\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$ sont de même x_{11}, x_{21} et nous poserons donc

$$(148) \qquad m(1) = 1 \,, \qquad m(2) = 1 \,.$$

Il en résulte que les inconnues (75) du problème, telles qu'elles sont définies par (59) et (71), sont :

$$(149) \qquad z_1 = x_{12}/x_{11} \,, \quad z_2 = x_{13}/x_{11} \,, \quad z_3 = x_{22}/x_{21} \,.$$

Les équations du problème, sous leur forme (86), s'écrivent

$$(150) \qquad f_r(z_1, \ldots, z_3) = 0 \qquad (r = 1, \ldots, 3) \,,$$

où les fonctions f_r sont définies par (146) et (149).

D'après (147), les valeurs initiales des inconnues (149) sont :

$$(151) \qquad z_1^0 = 0{,}26 \,, \quad z_2^0 = 0{,}68 \,, \quad z_3^0 = -0{,}7 \,.$$

3. Calcul des valeurs des résidus correspondant aux valeurs initiales des inconnues. — Donnons aux inconnues (149) les valeurs présumées approchées (151) et déterminons, à partir de ces valeurs initiales, des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$ satisfaisant les conditions d'orthonormalité (143).

Les matrices colonnes $\boldsymbol{Y}_1$, $\boldsymbol{Y}_2$ (61), d'éléments (59)

$$y_{1\mu} = x_{1\mu}/x_{11} \,, \quad y_{2\mu} = x_{2\mu}/x_{21} \qquad (\mu = 1, \ldots, 3) \,,$$

[51] Nous écrirons, par commodité, les matrices colonnes sous forme de matrices lignes transposées.

[52] En fait, les résultats du calcul ont montré qu'il n'en était rien (voir tableau I).

s'écrivent :

$$\boldsymbol{Y}_1 = [1 \quad 0{,}26 \quad 0{,}68]' , \qquad \boldsymbol{Y}_2 = [1 \quad -0{,}7 \quad y_{23}]' ,$$

l'élément y_{23} restant à déterminer.

Calculons alors successivement, en utilisant la matrice $\boldsymbol{S}$ (135), la matrice colonne (72)

$$\boldsymbol{T}_1 = \boldsymbol{S}\,\boldsymbol{Y}_1 = [1{,}397\,378 \qquad 0{,}581\,214 \qquad 1{,}387\,197]' ,$$

l'élément manquant y_{23} au moyen de l'équation (73) ou (82)

$$\boldsymbol{Y}_2'\,\boldsymbol{T}_1 \equiv 1{,}397\,378 - 0{,}7 \times 0{,}581\,214 + 1{,}387\,197\,y_{23} = 0 ,$$

d'où

$$y_{23} = -0{,}714\,051 , \qquad \boldsymbol{Y}_2 = [1 \quad -0{,}7 \quad -0{,}714\,051]' ,$$

puis l'élément (63)

$$x_{11} = (\boldsymbol{Y}_1'\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{Y}_1)^{-1/2} = (\boldsymbol{Y}_1'\,\boldsymbol{T}_1)^{-1/2} = 0{,}633\,497 ,$$

la matrice colonne (62)

$$(152) \qquad \boldsymbol{X}_1 = x_{11}\,\boldsymbol{Y}_1 = [0{,}633\,497 \quad 0{,}164\,709 \quad 0{,}430\,778]' ,$$

et la matrice colonne

$$\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_1 = [0{,}885\,235 \quad 0{,}368\,197 \quad 0{,}878\,785]' ,$$

la matrice colonne (72) $\boldsymbol{T}_2 = \boldsymbol{S}\,\boldsymbol{Y}_2$, l'élément (63) $x_{22} = (\boldsymbol{Y}_2'\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{Y}_2)^{-1/2}$, finalement la matrice colonne

$$(153) \qquad \boldsymbol{X}_2 = [0{,}781\,456 \quad -0{,}547\,019 \quad -0{,}558\,000]' ,$$

et la matrice colonne associée

$$\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_2 = [0{,}455\,372 \quad -0{,}810\,604 \quad -0{,}359\,730]' .$$

Les matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1$ (152) et $\boldsymbol{X}_2$ (153) satisfont alors les conditions d'orthonormalité (143).

Pour obtenir la matrice colonne supplémentaire $\boldsymbol{X}_3$ définie à partir de $\boldsymbol{X}_1$ et $\boldsymbol{X}_2$ nous partons de la matrice colonne suivante :

$$\boldsymbol{X}_3^0 = [0 \qquad 0 \qquad 1]'$$

qui satisfait approximativement les conditions (143) et nous calculons, conformément à (144), (144′) (144″), (144‴), les scalaires

$$\lambda_{31} = \boldsymbol{X}_1'\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_3^0 = 0{,}878\,785 , \qquad \lambda_{32} = \boldsymbol{X}_2'\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{X}_3^0 = -0{,}359\,730 ,$$

la matrice colonne

$$\begin{aligned} \boldsymbol{Y}_3 &= \boldsymbol{X}_3^0 - 0{,}878\,785\,\boldsymbol{X}_1 + 0{,}359\,730\,\boldsymbol{X}_2 \\ &= [-0{,}275\,594 \quad -0{,}341\,523 \quad 0{,}420\,709]' , \end{aligned}$$

la matrice colonne $\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{Y}_3$, le scalaire $\lambda_3 = (\boldsymbol{Y}_3'\,\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{Y}_3)^{-1/2}$ et finalement la matrice colonne supplémentaire cherchée

$$(154) \qquad \boldsymbol{X}_3 = \lambda_3\,\boldsymbol{Y}_3 = [0{,}878\,869 \quad 1{,}089\,117 \quad -1{,}341\,641]'$$

qui vérifie les relations d'orthonormalité (143).

Des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1$ (152) et $\boldsymbol{X}_2$ (153) on déduit, par les formules (134),

les matrices de densité $\boldsymbol{R}_1$ et $\boldsymbol{R}_2$, et ensuite, par les formules (136), (137), (138), (138'), les matrices hamiltoniennes $\boldsymbol{H}_1$ et $\boldsymbol{H}_2$. Ces matrices sont :

$$(155)\qquad \begin{cases} \boldsymbol{H}_1 = \begin{bmatrix} -0{,}677\,717 & -0{,}155\,516 & -0{,}600\,036 \\ -0{,}155\,516 & -0{,}155\,141 & -0{,}396\,669 \\ -0{,}600\,036 & -0{,}396\,669 & -0{,}634\,806 \end{bmatrix}, \\ \boldsymbol{H}_2 = \begin{bmatrix} -1{,}232\,775 & -0{,}219\,394 & -0{,}922\,284 \\ -0{,}219\,394 & -0{,}562\,274 & -0{,}555\,990 \\ -0{,}922\,284 & -0{,}555\,990 & -1{,}011\,192 \end{bmatrix}. \end{cases}$$

A l'aide de ces matrices $\boldsymbol{H}_1$, $\boldsymbol{H}_2$ et des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1$ (152) et $\boldsymbol{X}_2$ (153), on calcule les matrices colonnes $\boldsymbol{H}_1\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{H}_1\boldsymbol{X}_2$, $\boldsymbol{H}_2\boldsymbol{X}_2$ et ensuite, en utilisant la matrice colonne supplémentaire $\boldsymbol{X}_3$ (154), les résidus $f_1, \dots, f_3$ (146). Ces résidus ont pour valeurs

$$(156)\qquad f_1(z_1^0, \dots, z_3^0) = 0{,}040\,539\,, \qquad f_2(z_1^0, \dots, z_3^0) = 0{,}016\,286\,,$$
$$f_3(z_1^0, \dots, z_3^0) = -0{,}000\,851\,,$$

pour (151) : $z_1^0 = 0{,}26$, $z_2^0 = 0{,}68$, $z_3^0 = -0{,}7$.

4. Amélioration des valeurs initiales des inconnues par la méthode de Newton. — Pour améliorer les valeurs initiales z_r^0 des inconnues nous utilisons le système newtonien (92), soit

$$(157)\qquad f_r(z_1^0, z_2^0, z_3^0) + \sum_{s=1}^{3} (z_s - z_s^0) \frac{\partial f_r(z_1^0, z_2^0, z_3^0)}{\partial z_s} = 0 \qquad (r = 1, 2, 3)\,.$$

Pour calculer les dérivées partielles figurant dans ce système, nous donnons tout d'abord à z_1^0 l'accroissement

$$(158)\qquad \varepsilon = 0{,}01\,,$$

les valeurs des inconnues devenant $z_1^0 + \varepsilon = 0{,}27$, $z_2^0 = 0{,}68$, $z_3^0 = -0{,}7$. Le calcul des résidus pour ces nouvelles valeurs des inconnues donne

$$(159)\qquad f_1(0{,}27\ ;\ 0{,}68\ ;\ -0{,}7) = 0{,}039\,651,$$
$$f_2(0{,}27\ ;\ 0{,}68\ ;\ -0{,}7) = 0{,}019\,140\,, \qquad f_3(0{,}27\ ;\ 0{,}68\ ;\ -0{,}7) = -0{,}000\,987\,.$$

On en déduit, d'après (93), en utilisant ces valeurs (159) et (156), (158),

$$(160)\qquad \frac{\partial f_1(z_1^0, z_2^0, z_3^0)}{\partial z_1} \simeq 0{,}088\,8\,, \qquad \frac{\partial f_2(z_1^0, z_2^0, z_3^0)}{\partial z_1} \simeq 0{,}285\,4\,,$$
$$\frac{\partial f_3(z_1^0, z_2^0, z_3^0)}{\partial z_1} \simeq -0{,}013\,6\,.$$

On trouve de même, en donnant successivement à z_2^0 et z_3^0 l'accroissement (158),

$$(160')\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial f_1(z_1^0, z_2^0, z_3^0)}{\partial z_2} \simeq -0{,}039\,2\,, & \dfrac{\partial f_1(z_1^0, z_2^0, z_3^0)}{\partial z_3} \simeq -0{,}029\,4\,, \\ \dfrac{\partial f_2(z_1^0, z_2^0, z_3^0)}{\partial z_2} \simeq 0{,}188\,4\,, & \dfrac{\partial f_2(z_1^0, z_2^0, z_3^0)}{\partial z_3} \simeq -0{,}017\,9\,, \\ \dfrac{\partial f_3(z_1^0, z_2^0, z_3^0)}{\partial z_2} \simeq -0{,}006\,8\,, & \dfrac{\partial f_3(z_1^0, z_2^0, z_3^0)}{\partial z_3} \simeq 0{,}241\,7\,. \end{cases}$$

En remplaçant dans le système newtonien (157) les z_s^0 par leurs valeurs (151), les $f_r(z_1^0, z_2^0, z_3^0)$ par (156) et leurs dérivées par (160), (160′) et en résolvant le système en $z_1, \ldots, z_3$ on trouve les valeurs :

$$(161) \qquad z_1^1 = 0{,}505 \quad , \quad z_2^1 = 1{,}13 \quad , \quad z_3^1 = -0{,}67 .$$

Notons que les valeurs exactes, à cette précision, sont :

$$Z_1 = 0{,}57 , \qquad Z_2 = 1{,}21 , \qquad Z_3 = -0{,}63 .$$

5. Valeurs des inconnues obtenues aux trois premiers cycles. Résultats. — Nous avons décrit dans les paragraphes précédents les différentes étapes du premier cycle d'itération. Nous donnons dans le tableau I les valeurs obtenues pour les inconnues aux trois premiers cycles. Celles du troisième cycle sont exactes à cinq décimales.

TABLEAU I. — *Application de la méthode proposée*

	z_1	z_2	z_3
Valeurs initiales	0,26	0,68	— 0,7
1er cycle	0,505	1,13	— 0,67
2e cycle	0,566	1,205	— 0,634
3e cycle	0,569 31	1,209 52	— 0,634 64
Valeurs limites	0,569 30	1,209 50	— 0,634 63

Les valeurs limites, c'est-à-dire les solutions, sont :

$$(162) \qquad Z_1 = 0{,}569\,30 , \quad Z_2 = 1{,}209\,50 , \quad Z_3 = -0{,}634\,63 .$$

De ces valeurs Z_r on déduit, par le procédé décrit au début du paragraphe III. 3. *3*, les matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1$ et $\boldsymbol{X}_2$.

$$(163) \qquad \begin{aligned} \boldsymbol{X}_1 &= [0{,}454\,0 \qquad 0{,}258\,5 \qquad 0{,}549\,2]' , \\ \boldsymbol{X}_2 &= [0{,}857\,9 \qquad -0{,}544\,5 \qquad -0{,}408\,8]' \end{aligned}$$

et, par suite, les orbitales autocohérentes cherchées Φ_1 et Φ_2 (133), (133′) :

$$(164) \qquad \begin{cases} \Phi_1 = 0{,}454\,0\,(2s'\mathrm{C}) + 0{,}258\,5\,(2p\sigma\mathrm{C}) + 0{,}549\,2\,(1s\mathrm{H}) , \\ \Phi_2 = 0{,}857\,9\,(2s'\mathrm{C}) - 0{,}544\,5\,(2p\sigma\mathrm{C}) - 0{,}408\,8\,(1s\mathrm{H}) . \end{cases}$$

Des matrices colonnes (163) on déduit, (134), (136), (138), (138′), les matrices hamiltoniennes

$$(165) \qquad \begin{cases} \boldsymbol{H}_1 = \begin{bmatrix} -0{,}649\,3 & -0{,}154\,3 & -0{,}590\,2 \\ -0{,}154\,3 & -0{,}200\,1 & -0{,}416\,4 \\ -0{,}590\,2 & -0{,}416\,4 & -0{,}636\,2 \end{bmatrix} , \\ \boldsymbol{H}_2 = \begin{bmatrix} -1{,}182\,8 & -0{,}216\,3 & -0{,}898\,6 \\ -0{,}216\,3 & -0{,}642\,3 & -0{,}592\,1 \\ -0{,}898\,6 & -0{,}592\,1 & -1{,}005\,7 \end{bmatrix} \end{cases}$$

et, d'après (141), les multiplicateurs

$$(166)\quad e_{11} = -0{,}787\,8\,, \qquad e_{22} = -0{,}660\,2\,, \qquad e_{12} = -0{,}156\,0\,.$$

Les résultats du tableau I nous montrent que les valeurs initiales z_r^0 étaient en fait très éloignées des valeurs exactes Z_r. Pourtant la méthode a fourni correctement ces valeurs, avec un très petit nombre de cycles.

6. Nombre d'opérations par cycle. — Les opérations d'un cycle se répartissent comme suit.

Calcul, à partir des valeurs initiales z_r^0 des inconnues, des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$	110 opérations
Calcul des matrices $\boldsymbol{H}_1$, $\boldsymbol{H}_2$	85 opérations
Calcul des résidus f_r	35 opérations
Ensemble du calcul des résidus à partir des inconnues	230 opérations
Calcul des dérivées partielles des résidus par rapport aux inconnues	600 operations
Résolution du système newtonien	20 opérations
Ensemble des calculs d'un cycle	850 opérations

Le procédé simplifié utilisable pour les derniers cycles, où les dérivées des résidus sont maintenues constantes, demanderait seulement 250 opérations par cycle.

L'ensemble du calcul précédemment décrit comprend : les trois cycles d'itération indiqués sur le tableau I, le calcul, à partir des valeurs limites Z_r (162), des matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$ (163) et des matrices hamiltoniennes $\boldsymbol{H}_1$, $\boldsymbol{H}_2$ (165), soit au total, 2 750 opérations.

3. **Application de la méthode de Roothaan.** — *1. Formalisme des équations.* — La fonction d'onde (130) s'écrit, avec les notations de Roothaan [1] ([53]),

$$(167)\qquad \Phi = (\Phi_0\alpha)\,(\Phi_0\beta)\,(\Phi_1\alpha)\,(\Phi_1\beta)\,(\Phi_2\alpha)\,(\Phi_3\alpha)\,(\Phi_4\alpha)\,.$$

L'expression [17] de l'énergie donnée par Roothaan est

$$E = (2\,H_0 + 2\,H_4) + (2\,H_1 + H_2) + \sum_{k,l=0}^{1} (2\,J_{kl} - K_{kl}) + \\ + \sum_{k=0}^{1}\sum_{m=2}^{4} (2\,J_{km} - K_{km}) + \sum_{m,n=2}^{4} \tfrac{1}{2}\,(J_{mn} - K_{mn})\,.$$

Les constantes f, a et b de la formule générale [17] valent donc $f = 1/2$, $a = 1$, $b = 2$ et les constantes α et β de [28] : $\alpha = 0$, $\beta = -2$. L'opérateur défini par Roothaan en [36] s'écrit ainsi dans notre cas, compte tenu de [20] et [18],

$$(168)\quad \mathcal{F} = \mathcal{H}^C + (2\,J_{1s} - K_{1s}) + (2\,J_1 - K_1) + (J_2 - \tfrac{1}{2}\,K_2) + \\ + (J_3 - \tfrac{1}{2}\,K_3) + (J_4 - \tfrac{1}{2}\,K_4) + 2\,M_{1s} + (2\,M_1 + M_2) + \\ + M_3 + M_4 - (K_2 + K_3 + K_4)\,.$$

Cet opérateur s'exprime, avec les fonctions de base (133), $\chi_1 = (2s'C)$,

([53]) Dans ce paragraphe, les numéros entre crochets se rapportent aux formules de l'article de Roothaan, *Rev. mod. Physics*, t. **32**, 1960, p. 179.

$\chi_2 = (2p\sigma C)$, $\chi_3 = (1sH)$, sous forme d'une matrice $\boldsymbol{F}$, de type 3×3, d'éléments

(169) $$F_{\mu\nu} = (\chi_\mu \mid \mathcal{F} \mid \chi_\nu) \qquad (\mu, \nu = 1, 2, 3).$$

Pour exprimer ces éléments, nous introduisons les matrices $\boldsymbol{R}_1$ et $\boldsymbol{R}_2$ (134) et la matrice

(170) $$\boldsymbol{R} = 2\boldsymbol{R}_1 + \boldsymbol{R}_2,$$

les matrices $\boldsymbol{G}^{\mu\nu}$, $\boldsymbol{I}^{\mu\nu}$ ($\mu, \nu = 1, 2, 3$) d'éléments

(171) $$G^{\mu\nu}_{\rho\sigma} = (\mu\nu \mid \rho\sigma), \qquad I^{\mu\nu}_{\rho\sigma} = (\mu\rho \mid \nu\sigma) \qquad (\mu, \nu, \rho, \sigma = 1, 2, 3).$$

Les éléments (169) de $\mathcal{F}$ (168) s'écrivent, avec ces notations,

(172) $$F_{\mu\nu} = H^{C}_{\mu\nu} + 2(00 \mid \mu\nu) - (0\mu \mid 0\nu) + 2(\pi\pi \mid \mu\nu) - (\pi\mu \mid \pi\nu) +$$
$$+ \mathrm{Tr}(\boldsymbol{G}^{\mu\nu}\boldsymbol{R}) - \tfrac{1}{2}\mathrm{Tr}(\boldsymbol{I}^{\mu\nu}\boldsymbol{R}) + \sum_{s=1}^{3} \tfrac{1}{2}\left[(\boldsymbol{S}\boldsymbol{R}\boldsymbol{G}^{\nu s}\boldsymbol{R}_2)_{\mu s} + (\boldsymbol{S}\boldsymbol{R}\boldsymbol{G}^{\mu s}\boldsymbol{R}_2)_{\nu s}\right] +$$
$$+ (\boldsymbol{S}\boldsymbol{R}\boldsymbol{I}^{\pi\pi})_{\mu\nu} + (\boldsymbol{S}\boldsymbol{R}\boldsymbol{I}^{\pi\pi})_{\nu\mu} - \mathrm{Tr}(\boldsymbol{R}_2\boldsymbol{I}^{\pi\pi}) - 2\boldsymbol{I}^{\pi\pi}_{\mu\nu} \qquad (\mu, \nu = 1, 2, 3),$$

où 0 désigne $\chi_0 = (1sC)$ et π désigne $\chi_\pi = (2p\pi C)$. Notons que le terme $2M_{1s}$ de (168) n'a pas été introduit dans le calcul des $F_{\mu\nu}$ par suite du fait que l'orbitale Φ_0 (130) a été fixée égale à $1sC$.

Les éléments $F_{\mu\nu}$ définis par (172) forment une matrice de type 3×3 qui dépend, par l'intermédiaire de $\boldsymbol{R}_1$, $\boldsymbol{R}_2$ et $\boldsymbol{R}$ (134), (170), des matrices colonnes cherchées $\boldsymbol{X}_1$ et $\boldsymbol{X}_2$ ce que nous écrivons $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}(\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2)$. Les équations de Roothaan [38] s'écrivent alors

(173) $$[\boldsymbol{F}(\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2) - \varepsilon_k \boldsymbol{S}]\boldsymbol{X}_k = 0 \qquad (k = 1, 2)$$

et le procédé de Roothaan permettant de passer de matrices colonnes approchées $\boldsymbol{X}^0_1$, $\boldsymbol{X}^0_2$ à des matrices colonnes améliorées $\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$ s'écrit

(174) $$[\boldsymbol{F}(\boldsymbol{X}^0_1, \boldsymbol{X}^0_2) - \varepsilon_k \boldsymbol{S}]\boldsymbol{X}_k = 0 \qquad (k = 1, 2).$$

2. Valeurs des inconnues aux six premiers cycles. — Nous avons appliqué ce procédé itératif de Roothaan en prenant les mêmes valeurs initiales des inconnues $z^0_1, \ldots, z^0_3$ (151) qu'avec notre procédé. Nous donnons dans le tableau II les valeurs obtenues pour les inconnues z_r aux six premiers cycles.

TABLEAU II. — *Application de la méthode de Roothaan*

	z_1	z_2	z_3
Valeurs initiales	0,26	0,68	— 0,7
1er cycle	0,67	1,43	— 0,55
2e cycle	0,52	1,14	— 0,658
3e cycle	0,585	1,23	— 0,625
4e cycle	0,563	1,20	— 0,638
5e cycle	0,571 5	1,212 3	— 0,633 4
6e cycle	0,568 5	1,208 5	— 0,635 1
Valeurs extrapolées	0,569 302	1,209 505	— 0,634 63

Les valeurs de la dernière ligne ont été obtenues par la formule dite du Δ^2 d'Aitken ([54]) qui s'écrit ici, avec les notations (94),

$$(175)\quad Z_k = z_k^p - \frac{(z_k^{p+1} - z_k^p)^2}{z_k^{p+2} - 2\,z_k^{p+1} + z_k^p} \qquad (k = 1\,,\ldots,3\,;\ p = 0\,,1\,,2\,,\ldots)\,.$$

3. Nombre d'opérations par cycle. — Les opérations d'un cycle se répartissent comme suit.

Calcul des éléments $F_{\mu\nu}$ (172)	300 opérations
Résolution de l'équation aux valeurs propres (174).	200 opérations
soit au total	500 opérations *par cycle.*

L'ensemble du calcul représente donc 3 000 opérations.

4. Comparaison des résultats de la méthode proposée et de celle de Roothaan. — En comparant les résultats de notre méthode et ceux de la méthode de Roothaan (tableaux I et II) on voit que :

1° la méthode proposée conduit aux mêmes valeurs limites des inconnues et, par suite, aux mêmes orbitales que celle de Roothaan, ce qui vérifie le formalisme de nos équations ;

2° elle converge nettement plus vite que la méthode de Roothaan ; par exemple pour obtenir une précision de quelques millièmes elle demande deux cycles d'itération, alors que celle de Roothaan en exige cinq ;

3° bien qu'elle demande un plus grand nombre d'opérations par cycle (850 au lieu de 500), elle exige au total un nombre moins grand d'opérations pour obtenir des résultats avec une précision donnée : par exemple 1 300 opérations au lieu de 2 500 pour une précision de quelques millièmes.

Naturellement ces remarques valent seulement pour le cas particulier considéré. Toutefois le caractère de convergence quadratique de notre méthode se manifestera dans tous les cas, mis à part les cas d'orbitales quasi dégénérées.

5. **Application d'une méthode approchée due à Nesbet.** — *1. Introduction.* — Nous avons également appliqué, au cas de la liaison CH, une méthode de résolution approchée due à Nesbet. Cette méthode consiste à simplifier les équations initiales du champ autocohérent (10) dans le cas général où les orbitales cherchées sont les unes $\Phi_1, \ldots, \Phi_N$ « bioccupées », les autres $\Phi_{N+1}, \ldots, \Phi_{N+N'}$ « monooccupées », de façon à éviter la présence de deux opérateurs hamiltoniens différents $\mathcal{H}_1$ et $\mathcal{H}_2$ et de multiplicateurs lagrangiens non diagonaux e_{ij}.

Ces deux opérateurs sont remplacés par un opérateur unique, sorte d'hamiltonien moyen $\mathcal{H}$, convenablement défini ([55]) et les équations (10) sont remplacées par une équation approchée qui a la forme

$$(176)\qquad \mathcal{H}\Phi_k = \varepsilon_k\,\Phi_k \qquad (k = 1\,,\ldots,N + N')\,.$$

([54]) A. C. Aitken, *Proc. Royal Soc. Edinburgh* [A], t. **63**, 1950, p. 52.
([55]) R. K. Nesbet, *Proc. Royal Soc.* [A], t. **230**, 1955, p. 312 ;
R. E. Watson & R. K. Nesbet, *Ann. Physics*, t. **9**, 1960, p. 260.

Cette équation s'écrit, sous une forme matricielle analogue à (27),

$$(177)\quad [\boldsymbol{H}(\boldsymbol{X}_1, \ldots, \boldsymbol{X}_{N+N'}) - \varepsilon_k \boldsymbol{S}]\, \boldsymbol{X}_k = 0 \qquad (k = 1, \ldots, N + N'),$$

$\boldsymbol{H}$ étant la matrice qui représente l'opérateur $\mathcal{H}$ à l'aide des fonctions de base χ_μ.

Cette équation approchée (176) ou (177) du type valeurs propres a tout à fait la même forme de l'équation de Roothaan (173) mais elle présente l'avantage de contenir un opérateur plus facile à manier que celui de Roothaan [voir, par exemple, la formule (172)]. Par contre, l'opérateur $\mathcal{H}$ de (176) étant approché, l'équation (176) conduit à des orbitales Φ'_k qui ne sont pas les orbitales autocohérentes exactes.

Il y a différentes façons de choisir l'hamiltonien moyen $\mathcal{H}$ ([56]). Nous avons choisi, sur la proposition de M[r] Nesbet, un hamiltonien $\mathcal{H}$ formé à partir des spinorbitales de (1) ayant une même fonction de spin (α ou β) et étant les plus nombreuses dans la fonction d'onde (1). Dans (1)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2N + N')!}} \,|\, \Phi_1 \overline{\Phi}_1 \ldots \Phi_N \overline{\Phi}_N \Phi_{N+1} \ldots \Phi_{N+N'} \,|\,,$$

les spinorbitales α, $\Phi_1, \ldots, \Phi_N, \Phi_{N+1}, \ldots, \Phi_{N+N'}$ sont les plus nombreuses. Si on considère les spinorbitales α et les spinorbitales β comme indépendantes les unes des autres, les premières obéissent à une équation de la forme (176) ([57]),

$$(178)\qquad \mathcal{H}_\alpha \Phi_k = \varepsilon_k \Phi_k \qquad (k = 1, \ldots, N + N'),$$

où $\mathcal{H}_\alpha$ est l'opérateur suivant :

$$(179)\qquad \mathcal{H}_\alpha \equiv \mathcal{H}_0 + \sum_{i=1}^{N} (2 J_i - K_i) + \sum_{j=N+1}^{N+N'} (J_j - K_j),$$

cet opérateur étant d'ailleurs identique à $\mathcal{H}_2$ (11).

La méthode approchée que nous utilisons consiste à remplacer le système des deux équations différentielles (10) par l'équation unique (178), qui est du type valeurs propres.

2. Application de la méthode approchée de Nesbet au cas de la liaison CH. *Formalisme des équations.* — Dans notre cas de la liaison CH, l'opérateur $\mathcal{H}_\alpha \equiv \mathcal{H}_2$ s'écrit (131)

$$(180)\qquad \mathcal{H}_\alpha \equiv \mathcal{H}_0^2 + 2 J_1 - K_1 + J_2 - K_2,$$

$\mathcal{H}_0^2$ étant donné par (132).

Cet opérateur se représente, avec les fonctions de base (133) $\chi_1, \ldots, \chi_3$, par une matrice $\boldsymbol{H}_\alpha$ dont les éléments sont, d'après (20) et (25),

$$(H_\alpha)_{\mu\nu} = (H_0^2)_{\mu\nu} + \sum_{\rho,\sigma=1}^{3} [c^1_{\mu\nu,\rho\sigma} (2 R_1)_{\rho\sigma} + c^2_{\mu\nu,\rho\sigma} (R_2)_{\rho\sigma}] \qquad (\mu, \nu = 1, \ldots, 3)$$

ou, en tenant compte, comme en (136), de la symétrie des matrices $\boldsymbol{R}_1$ et $\boldsymbol{R}_2$,

([56]) Voir, par exemple, J. A. Pople & R. K. Nesbet, *Jl chem. Physics*, t. **22**, 1954, p. 571 ; R. E. Watson & R. K. Nesbet, *Ann. Physics*, t. **9**, 1960, p. 260 ; H. C. Longuet-Higgins & J. A. Pople, *Proc. phys. Soc.* [A], t. **68**, 1955, p. 591.

([57]) J. A. Pople & R. K. Nesbet, *Jl chem. Physics*, t. **22**, 1954, p. 571.

$$(181)\quad \begin{cases} (H_\alpha)_{\mu\nu} = (H_0^2)_{\mu\nu} + \sum_{\rho=1}^{3} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \geqq \rho}}^{3} \left[g_{\mu\nu,\rho\sigma} (2\,R_1)_{\rho\sigma} + g'_{\mu\nu,\rho\sigma} (R_2)_{\rho\sigma} \right] \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (1 \leqq \mu \leqq \nu \leqq 3) \\ (H_\alpha)_{\mu\nu} = (H_\alpha)_{\nu\mu} \qquad (\mu, \nu = 1, \ldots, 3), \end{cases}$$

en posant, de façon analogue à (137),

$$(182)\quad g'_{\mu\nu,\rho\rho} = c^2_{\mu\nu,\rho\rho}, \qquad g'_{\mu\nu,\rho\sigma} = c^2_{\mu\nu,\rho\sigma} + c^2_{\mu\nu,\sigma\rho} \qquad (\rho \neq \sigma)$$
$$(1 \leqq \mu \leqq \nu \leqq 3 \,;\, 1 \leqq \rho \leqq \sigma \leqq 3).$$

Dans les formules (181) les éléments $(H_0^2)_{\mu\nu}$ sont donnés par (138), les coefficients $g_{\mu\nu,\rho\sigma}$ par (138′) et les coefficients $g'_{\mu\nu,\rho\sigma}$ ont pour valeurs

$$(183)\quad \begin{cases} g'_{11,22} = 0{,}456\,345, & g'_{33,12} = -0{,}114\,760, & g'_{13,13} = -0{,}237\,157, \\ g'_{11,23} = 0{,}360\,412, & g'_{33,22} = 0{,}279\,929, & g'_{13,22} = 0{,}222\,199, \\ g'_{11,33} = 0{,}237\,157, & g'_{12,12} = -0{,}456\,345, & g'_{13,23} = 0{,}057\,380, \\ g'_{22,11} = 0{,}456\,345, & g'_{12,13} = -0{,}180\,206, & g'_{23,11} = 0{,}180\,206, \\ g'_{22,13} = 0{,}444\,398, & g'_{12,23} = -0{,}222\,199, & g'_{23,12} = -0{,}222\,199, \\ g'_{22,33} = 0{,}279\,929, & g'_{12,33} = -0{,}057\,380, & g'_{23,13} = 0{,}057\,380, \\ g'_{33,11} = 0{,}237\,157, & g'_{13,12} = -0{,}180\,206, & g'_{23,23} = -0{,}279\,929, \end{cases}$$

tous les coefficients $g'_{\mu\nu,\rho\sigma}$ non écrits étant nuls.

Les équations à résoudre, qui remplacent les équations (139), s'écrivent

$$(184)\quad [\boldsymbol{H}_\alpha(\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2) - \varepsilon_k \boldsymbol{S}]\, \boldsymbol{X}_k = 0 \qquad (k = 1, 2),$$

où la matrice $\boldsymbol{H}_\alpha(\boldsymbol{X}_1, \boldsymbol{X}_2)$ est définie en fonction des matrices colonnes cherchées $\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$ par (134), (138), (138′), (181), (183).

Pour résoudre une telle équation (184), Nesbet utilise un procédé d'itération analogue à celui de Roothaan, qui s'écrit ici symboliquement

$$(185)\quad \left[\boldsymbol{H}_\alpha(\boldsymbol{X}_1^0, \boldsymbol{X}_2^0) - \varepsilon_k \boldsymbol{S}\right] \boldsymbol{X}_k = 0 \qquad (k = 1, 2).$$

3. Valeurs des inconnues aux six premiers cycles. Résultats. — Nous avons appliqué ce procédé en prenant comme valeurs initiales des inconnues z_r (149) les valeurs autocohérentes exactes Z_r (162).

Nous donnons dans le tableau III les valeurs obtenues pour les inconnues aux six premiers cycles.

Les valeurs limites des inconnues sont ainsi

$$(186)\quad Z'_1 = 0{,}103\,1, \qquad Z'_2 = 0{,}533\,1, \qquad Z'_3 = -0{,}703\,9$$

qu'on peut comparer aux valeurs exactes Z_r (162). De ces valeurs on déduit les matrices colonnes suivantes $\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$, solutions de (184),

$$(187)\quad \begin{aligned} \boldsymbol{X}_1 &= [0{,}712\,4 \quad\; 0{,}073\,9 \quad\; 0{,}379\,8]', \\ \boldsymbol{X}_2 &= [0{,}732\,3 \quad -0{,}515\,4 \quad -0{,}666\,2]' \end{aligned}$$

et, par suite, les orbitales

$$(188)\quad \begin{cases} \Phi'_1 = 0{,}712\,4\,(2s'\mathrm{C}) + 0{,}073\,9\,(2p\sigma\mathrm{C}) + 0{,}379\,8\,(1s\mathrm{H}), \\ \Phi'_2 = 0{,}732\,3\,(2s'\mathrm{C}) - 0{,}515\,4\,(2p\sigma\mathrm{C}) - 0{,}666\,2\,(1s\mathrm{H}), \end{cases}$$

TABLEAU III. — *Application d'une méthode approchée due à Nesbet*

	z_1	z_2	z_3
Valeurs autocohérentes exactes (162)	0,569 30	1,209 50	— 0,634 63
1er cycle	— 0,011	0,346	— 1,128
2e cycle	0,208	0,697	— 0,640
3e cycle	0,059	0,447	— 0,810
4e cycle	0,139	0,595	— 0,669
5e cycle	0,085	0,497	— 0,739
6e cycle	0,117	0,557	— 0,687
Valeurs extrapolées (58)....	0,104	0,533	— 0,705
Cycle de vérification	0,103 7	0,533 1	— 0,703 9

qu'on peut comparer aux orbitales autocohérentes exactes (164) :

$$\begin{cases} \Phi_1 = 0{,}454\,0\,(2s'\mathrm{C}) + 0{,}258\,5\,(2p\sigma\mathrm{C}) + 0{,}549\,2\,(1s\mathrm{H}), \\ \Phi_2 = 0{,}857\,9\,(2s'\mathrm{C}) - 0{,}544\,5\,(2p\sigma\mathrm{C}) - 0{,}408\,8\,(1s\mathrm{H}). \end{cases}$$

4. Nombre d'opérations par cycle. — Les différentes opérations d'un cycle se répartissent comme suit.

Construction de matrices colonnes $\boldsymbol{X}_1$, $\boldsymbol{X}_2$ satisfaisant les conditions de normalisation..... 60 opérations
Calcul des éléments de $\boldsymbol{H}_\alpha$ (181) ..... 70 opérations
Résolution de l'équation aux valeurs propres (185) . 170 opérations
soit au total ..... 300 opérations par cycle.

L'ensemble du calcul représenté par le tableau III a demandé 1 600 opérations.

5. Comparaison des résultats de la méthode approchée de Nesbet à ceux de la méthode proposée et de celle de Roothaan. — La méthode approchée de Nesbet que nous venons d'utiliser demande évidemment, dans le cas considéré, un moins grand nombre d'opérations par cycle que la méthode proposée et que celle de Roothaan (300 au lieu de 850 et 500).

Mais on voit, en comparant les orbitales Φ'_1, Φ'_2 (188) formées par cette méthode aux orbitales autocohérentes exactes Φ_1, Φ_2 (164) (récrites à la suite) que, dans le cas considéré, l'approximation due à l'emploi de l'hamiltonien moyen $\mathcal{H}$ défini par (179) entraîne un écart important entre la fonction d'onde obtenue, de la forme (130), soit

$$\Psi'' = \frac{1}{\sqrt{7!}} \left| \Phi_0 \overline{\Phi}_0 \Phi'_1 \overline{\Phi}'_1 \Phi'_2 \Phi_3 \Phi_4 \right| .$$

(58) Extrapolation par la formule d'Aitken (175).

TABLEAU IV. — *Application à l'étude de la liaison* CH ([59]) *de la méthode proposée et des métho-*

Méthode proposée

Inconnues	z_1	z_2	z_3
Valeurs initiales	0,26	0,68	— 0,7
1er cycle	0,505	1,13	— 0,67
2e cycle	0,566	1,205	— 0,634
3e cycle	0,569 31	1,209 52	— 0,634 64
Valeurs exactes.....	0,569 30	1,209 50	— 0,634 63

Nombre total d'opérations : 2 550

Méthode de Roothaan ([60])

Inconnues	z_1	z_2	z_3
Valeurs initiales	0,26	0,68	— 0,7
1er cycle	0,67	1,43	— 0,55
2e cycle	0,52	1,14	— 0,658
3e cycle	0,585	1,23	— 0,625
4e cycle	0,563	1,20	— 0,638
5e cycle	0,571 5	1,212 3	— 0,633 4
6e cycle	0,568 5	1,208 5	— 0,635 1
Valeurs extrapolées ([62]) ...	0,569 302	1,209 505	— 0,634 63

Nombre total d'opérations : 3 000

et la fonction d'onde exacte du champ autocohérent, telle qu'elle est fournie par la méthode proposée ou par celle de Roothaan, soit

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{7!}} \left| \Phi_0 \overline{\Phi}_0 \Phi_1 \overline{\Phi}_1 \Phi_2 \Phi_3 \Phi_4 \right| .$$

Cet écart entre la fonction d'onde autocohérente exacte Ψ et la fonction d'onde approchée de Nesbet Ψ' peut se mesurer par l'angle (Ψ, Ψ') que forment ces deux fonctions dans l'espace de l'ensemble des fonctions de la forme générale (130) ([63]).

([59]) J.-L. MASSE, *Jl Chim. phys.*, t. **58**, 1961, p. 372.
([60]) C. C. J. ROOTHAAN, *Rev. mod. Physics*, t. **32**, 1960, p. 179.
([61]) J. A. POPLE & R. K. NESBET, *Jl chem. Physics*, t. **22**, 1954, p. 571.
([62]) Extrapolation par la méthode d'Aitken.
([63]) A. LAFORGUE, Thèse, *Cah. Phys.*, t. **9**, 1955, nos 57-58, p. 34 et suivantes.

des de Roothaan (60) *et de Nesbet* (61). *Valeurs des inconnues aux différents cycles*

Méthode de Nesbet (61)

Inconnues	z_1	z_2	z_3
Valeurs autocohérentes exactes	0,569 3	1,209 5	— 0,634 6
1er cycle	— 0,011	0,346	— 1,128
2e cycle	0,208	0,697	— 0,640
3e cycle	0,059	0,447	— 0,810
4e cycle	0,139	0,595	— 0,669
5e cycle	0,085	0,497	— 0,739
6e cycle	0,117	0,557	— 0,687
Valeurs extrapolées (62) ...	0,104	0,533	— 0,705
Cycle de vérification	0,103 7	0,533 1	— 0,703 9

Nombre total d'opérations : 1 600

Cet angle est défini par $\cos(\Psi, \Psi') = \int \Psi^* \Psi' \, d\tau$ et vaut, dans notre cas (64),

$$(\Psi, \Psi') = 19^\circ 24' . \qquad (189)$$

Citons, à titre de comparaison, une étude antérieure de l'ion CH^+, dans laquelle une fonction autocohérente de cet ion et une fonction non autocohérente provenant d'un modèle d'électrons indépendants faisaient entre elles un angle de $14^\circ 54'$ (65).

L'écart angulaire (189) peut surprendre si on se reporte par exemple aux résultats obtenus par A. J. Freeman dans son étude du radical OH (66). Freeman trouve en effet que, dans ce cas, les orbitales fournies par une méthode approchée du type de Nesbet sont très voisines des orbitales autocohérentes exactes calculées par la méthode de Roothaan.

Mais dans ce cas, les orbitales bioccupées $\Phi_1, \ldots, \Phi_N$ et les orbitales monooccupées $\Phi_{N+1}, \ldots, \Phi_{N+N'}$ sont de symétries différentes (respectivement σ et π).

Dans notre cas, par contre, les deux orbitales Φ_1 et Φ_2 à déterminer sont toutes deux de même symétrie (σ) et doivent être calculées simultanément. Cette circonstance semble être à l'origine de l'écart important (189) entre la fonction d'onde de Nesbet et la fonction d'onde autocohérente exacte.

Par ailleurs, l'examen du tableau III nous montre que la méthode de Nesbet utilisée converge assez lentement, de même que celle de Roothaan.

(61) Un procédé de calcul de tels angles a été proposé par Mme M. Roux & J.-L. Masse, *Jl Chim. phys.*, t. **56**, 1959, p. 842, app. IV.

(65) Mme Roux & J.-L. Masse, *Jl Chim. phys.*, t. **56**, 1959, p. 837, 1re col., angle de Ψ_2 et Ψ_3.

(66) A. J. Freeman, *Rev. mod. Physics*, t. **32**, 1960, p. 273.

L'ensemble des résultats des trois méthodes considérées sont réunis dans le tableau IV.

IV. Conclusion

Pour résumer l'exposé précédent de notre travail, nous pouvons dire que la méthode que nous proposons pour résoudre les équations du champ autocohérent a essentiellement l'avantage de présenter une convergence quadratique, ce qui assure :

d'une part l'existence de cette convergence dans n'importe quel cas considéré, pourvu que les orbitales initiales soient suffisamment proches des orbitales solutions,

d'autre part la rapidité de convergence, par rapport à celle de méthodes à convergence linéaire du type de Roothaan.

Le cas particulier traité précédemment met bien en évidence cette différence de rapidité de convergence entre méthodes « linéaires » et « quadratiques ».

Par ailleurs, notre méthode présente sur d'autres méthodes quadratiques l'avantage d'utiliser d'un bout à l'autre du calcul le même système d'orbitales de base, ce qui simplifie le formalisme, abrège le calcul des matrices hamiltoniennes et limite l'accumulation des erreurs d'arrondissement.

Notre procédé pour assurer l'orthonormalité des orbitales à chaque cycle peut être comparé à celui utilisé par MacWeeny ([67]). Cet auteur emploie à cet effet des développements en série ([68]) qui peuvent poser, tout au moins pour les premiers cycles, un problème de convergence.

Dans notre méthode, par ailleurs, le calcul des dérivées partielles des résidus demanderait sans doute à être simplifié.

Surtout notre méthode devra être perfectionnée dans les cas d'orbitales quasi dégénérées. Mais une telle remarque s'applique à toutes les méthodes actuelles de résolution de problèmes de champ autocohérent.

Comme l'existence d'orbitales quasi dégénérées est d'autant plus probable que le nombre total des orbitales est plus grand ([69]), il est probable que lorsqu'on voudra appliquer les procédés actuels de champ autocohérent à des systèmes d'un nombre élevé d'électrons, aucun de ces procédés ne se montrera satisfaisant.

Il est intéressant, à ce sujet, de considérer l'étude, par H. O. Pritchard & F. H. Sumner ([70]), des molécules d'hydrocarbures aromatiques au moyen d'une méthode de champ autocohérent, du type de Roothaan. Pour certaines des molécules étudiées dans ce travail, le nombre des orbitales peut en effet atteindre une quinzaine. Et la suite complexe de procédés numériques proposée par les auteurs montre bien les difficultés qu'ils ont rencontrées, pour de tels nombres d'orbitales, d'une part dans la résolution à chaque cycle de l'équation aux valeurs propres de la forme (33), d'autre part dans l'accélération de la convergence.

([67]) E. MacWeeny, *Proc. Royal Soc.* [A], t. **241**, 1957, p. 256, app. I et II.
([68]) R. MacWeeny, *Proc. Royal Soc.* [A], t. **241**, 1957, p. 256, form. (A 4).
([69]) Voir les conditions (128).
([70]) H. O. Pritchard & F. H. Sumner, *Proc. Royal Soc.* [A], t. **226**, 1954, p. 128.

Au sujet des difficultés rencontrées dans la résolution d'un système d'équations lorsque le nombre de ces équations augmente, on peut rapprocher les problèmes de champ autocohérent d'autres problèmes numériques plus simples, tels que la résolution des systèmes d'équations linéaires ou des équations aux valeurs propres d'une matrice.

Pour les systèmes d'équations linéaires, les progrès rapides des machines à calculer ont amené les utilisateurs à résoudre des systèmes d'ordre de plus en plus élevé. Les méthodes classiques de résolution se sont alors révélées tout à fait insuffisantes et il a été nécessaire d'imaginer nombre de méthodes nouvelles ([71]).

Pour les problèmes de valeurs propres, il s'est produit un développement analogue des méthodes de résolution, quoique de façon moins rapide, étant donnée la plus grande difficulté de ces problèmes ([72]).

Pour les problèmes de champ autocohérent qui sont plus complexes encore, un très grand travail sera donc sans doute nécessaire pour mettre au point des méthodes de résolution capables de traiter des systèmes d'un nombre élevé d'électrons.

Je tiens à remercier ici bien vivement Mr le Professeur R. Daudel, qui a dirigé ce travail, Mr le Professeur L. de Broglie et Mr le Professeur J.-L. Destouches, qui ont bien voulu le relire et le patronner, Mr le Professeur R. de Possel qui m'a fait d'utiles critiques, Mme H. Lefebvre, qui m'a aidé à plusieurs reprises, Mr R. Lefebvre, avec qui j'ai eu d'intéressantes discussions, Mlle M. Bärlocher qui a été assez aimable pour faire une traduction résumée de ce travail en langue allemande pour le Congrès de Physique théorique de Balatonföldvar (Hongrie) et m'a fait d'autre part d'utiles critiques, Mme M. Roux et Mr A. Laforgue avec lesquels j'ai travaillé en collaboration pendant plusieurs années.

([71]) En 1953, G. E. Forsythe recensait déjà 120 méthodes différentes pour résoudre les systèmes d'équations linéraires et plus de 150 articles sur le sujet ; voir *Appl. Math. Ser.*, t. **29**, 1953, p. 1.

([72]) M. R. Hestenes, *Appl. Math. Ser.*, t. **29**, 1953, p. 89 et 91 ; W. Givens, *Ibid.*, p. 117.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Sur l'énergie de corrélation interélectronique

Vu et approuvé :

Paris, le 10 décembre 1961

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

400. — Impr. JOUVE, 15, rue Racine, Paris. — 2-1962

Dixmier	T	Mathématiques (M.P.C.).
Souchay	T	Chimie (P. C. B.).
Aigrain	T	Electrotechnique générale.
Brusset		Chimie minérale.
M. Lévy	T	Physique théorique des hautes Energies (Orsay).
Mme Chaix	T	Chimie biologique.
Mme Hurel-Py		Biologie Végétale (P.C.B.).
Piaux	T	Chimie (S. P. C. N.).
Brun	T	Mécan. expérimentale des fluides.
Lederer	T	Chimie biologique.
Mme Dubreil	T	Mathématiques (Agreg.).
Mme Lelong	T	Mathématiques (E.N.S.).
Mellair	T	Géologie (S. P. C. N.).
Cotte	T	Physique (M. P. C.).
Dubois J. E.	T	Chimie (M. P. C.).
Lamotte	T	Zoologie (E. N. S.).
Michel André	T	Chimie Minérale (Orsay).
Olmer	T	Energétique générale.
Rouault	T	Physique.
Gauthier	T	Mécanique appliquée.
Barchewitz	T	Chimie Physique.
Brossel	T	Physique atomique.
Buser		Biologie animale (P.C.B.).
Camus		Biologie végétale (P.C.B.).
Castaing	T	Physique (Orsay).
Curien	T	Minéralogie et Cristallographie.
Moyse	T	Physiologie végétale (Orsay).
Pannetier	T	Chimie (Orsay).
Possompes	T	Biologie Animale (P.C.B.).
Pullmann		Chimie théorique.
Teillac	T	Physique Nucléaire et Radioactivité.
Tonnelat		Biologie physico-chim.
Ville	T	Econométrie.
Willemart		Chimie (P. C. B.).
Dode	T	Chimie (Orsay).
Freymann	T	Physique (S. P. C. N.).
Guinochet	T	Biologie Veg. (Orsay).
Rollet	T	Chimie (P. C. B.).
Mlle Josien	T	Chimie (P. C. B.).
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Arnoult	T	Electronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique (Orsay).
Delange	T	Mathématiques (Orsay).
Deny	T	Mathématiques Générales (Orsay).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides.
Lucas G.	T	Géologie.
Allard	T	Chimie Physique.
Berthelot	T	Physique Fondamentale des Hautes Energies (Orsay).
Bricard	T	Météorologie.
Mme Albe-Fessard		Psychophysiologie.
Friedel		Physique des Solides (Orsay).
M. Julia		Chimie Organ. Structurale.
Lender		Biologie Animale (S P C N) (Orsay).
Magat		Physico-chimie des rayonnements.
Mlle Quintin	T	Electrochimie.
Monod	T	Biochimie Cellulaire.
Benoit	T	Physiol. Anim. (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haissinsky	T	Radiochimie.
Lemée	T	Physiol. B. M. P. V. (Orsay).
Guérin	T	Chimie (Orsay).
Chatelet M.		Chimie (P. C. B.).
Jean		Physique (Orsay).
Mattler	T	Physique (Orsay).
Michel Louis		Physique théor. (Orsay).
Rumpf		Chimie (P. C. B.).
Bergerard		Biol. Anim. (SPCN) (Orsay).
Bertein		Electronique (Orsay).
Bouissières		Chimie des Radioéléments (Orsay).
Mme Couture		Thermodynamique et Mécanique Physique.
Ellenberger		Géologie appliquée.
Franc		Biol. Animale (P. C. B.).
Schnell		Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski		Biol. Animale (P. C. B.).
Acher		Chimie Biol. (Orsay).
Baudoin		Biologie.
Beaumont		Biologie animale.
Blamont		Géophysique Ionosphère.
Bourreau		Biologie Végétale (S.P.C. N.) Orsay.
Curie D.		Physique (M. G. P.).
Durand-Delga		Géologie.
Fréon		Chimie Organique (Orsay).
Heller		Physiologie végétale.
Tortrat		Calcul des Probabilités.
Cailleux		Géologie (S. P. C. N.).
Magnan	T	Physique (P. C. B.).
Daudel		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biologie Végétale (S. P. C. N.).
Barraud		Physiologie Cellulaire.
Noirot		Evolution des êtres organisés.
Mme Fourés-Bruhat	T	Mécan. Analytique et Mécanique céleste.
Mlle Veil		Physiologie Générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale.
Lacombe	T	Métallurgie (Orsay).
Brochard	T	Physique P. C. B. (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques M. P. C. (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).

Secrétaire général..... R. Poullain.